ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

74. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

VIERUNDSIEBZIGSTER BAND

Mit 321 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1932

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 22. Januar 1932.

Seite

F. Hund, Zur Theorie der schwerflüchtigen nichtleitenden Atomgitter. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Dezember 1931) 1

Oskar Heil, Auslöschung und Überführung von Resonanzserienspektren ins Bandenspektrum durch Gaszusatz. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. November 1931) 18

Oskar Heil, Bemerkung zu einer Arbeit von Kneser über Schallgeschwindigkeit in CO_2. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. Juli 1931) . . 31

H. Cordes, Das Absorptionsspektrum des Jodbromids im sichtbaren Spektralgebiet. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Dezember 1931) 34

W. Kuntze. Plastizität und Festigkeit bei Einkerbungen. (Mitteilung aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem.) Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Oktober 1931) 45

W. Schneider, Über die Bestimmung des Druckes in Luftstoßwellen. (Mitteilung aus der Chemisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. November 1931) 66

M. Herzberger, Die Gesetze zweiter Ordnung in einfach-symmetrischen Systemen. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Dezember 1931) 88

M. Wolfke und **J. Mazur,** Über zwei verschiedene Flüssigkeitszustände. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Dezember 1931) 110

W. Gerlach, Über die Sichtbarmachung von Bezirken verschiedenen ferromagnetischen Zustandes fester Körper. (Eingegang. am 11. Dezember 1931) 128

Harry Schmidt, Zur Dynamik der frei aufliegenden Rechteckplatte. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Dezember 1931) 130

Hermann von Schelling, Note über den Zusammenhang von dynamischer und statistischer Gesetzlichkeit. (Eingegangen am 7. Dezember 1931) . . . 140

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 11. Februar 1932.

F. London, Zur Theorie nicht adiabatisch verlaufender chemischer Prozesse. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1931) 143

R. Rompe, Über einige Absorptions-, Fluoreszenz- und Emissionsbanden des Cäsiums. (Mitteilung aus dem Osram-Konzern.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Dezember 1931) 175

Seite

W. Messerschmidt, Über die sonnenzeitliche Periode der harten Ultrastrahlung. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Dezember 1931) 187

D. Coster und **J. Veldkamp,** Über die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten. Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Dezember 1931) . . 191

Werner Koch, Über die Anomalie bei der behinderten Glimmentladung. (Aus dem AEG-Forschungsinstitut.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1931) 209

Egil A. Hylleraas, Die Wellengleichung des Keplerproblems im Impulsraume. (Publikasjoner fra Chr. Michelsens Institutt. No. 11.) (Eingegangen am 12. Dezember 1931) 216

P. Wiest, Röntgenographische Untersuchung über die Löslichkeit von Silber in Kupfer. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 24. November 1931) 225

A. Schaafsma, Über ein Bandenspektrum des Bariumhydrids. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Dezember 1931) 254

U. Dehlinger, Über Umwandlungen von festen Metallphasen. III. Kinetik auf atomistischer Grundlage. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1931) 267

Berichtigung 290

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 16. Februar 1932.

D. A. Jackson, Die Hyperfeinstruktur der Resonanzlinien des Galliums. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1931) 291

F. Bloch, Zur Theorie des Austauschproblems und der Remanenzerscheinung der Ferromagnetika. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. September 1931) 295

S. Tolansky, Die $g\,(I)$-Faktoren der Kerne Chlor, Phosphor und Aluminium. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1931) 336

Franz Quittner, Zur Frage der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Feldstärke in Steinsalzkristallen. (Entgegnung auf die gleichnamige Arbeit von B. Hochberg.) (Eingegangen am 22. Dezember 1931) 344

G. Medicus, Untersuchungen und Anwendungen des Geiger-Müllerschen Zählrohres in einer Schaltung mit der Braunschen Röhre, insbesondere Koinzidenzschaltung. (Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.) Mit 23 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Dezember 1931) 350

L. v. Hámos, Über die Beeinflussung der Na-Resonanzstrahlung durch Edelgase. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 7. September 1931) . . . 379

Seite

K. Volkova, Magnetische Permeabilität von dünnen Eisendrähten und von Eisenverbindungen in hochfrequenten schwachen Feldern. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Dezember 1931) 388

W. Arkadiew, Über die Berechnung der magnetischen Permeabilität von Drähten und über eine Entstehungsursache scheinbarer Banden in magnetischen Spektren. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Dezember 1931) 396

J. Blaton, Über die Dispersion des Lichtes in der Umgebung von Quadrupollinien. (Eingegangen am 31. Dezember 1931) 418

F. Hund, Bemerkung zu meiner Arbeit: Zur Frage der chemischen Bindung. (Eingegangen am 13. Januar 1932) 429

N. N. Malov, Zur Frage der Permeabilität der Ferromagnetika bei Hochfrequenz. (Eingegangen am 22. Dezember 1931) 431

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 23. Februar 1932.

E. Regener, Über das Spektrum der Ultrastrahlung. I. Die Messungen im Herbst 1928. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Januar 1932) 433

E. Rupp, Eine Methode zur Messung der Lichtgeschwindigkeit mit Elektronen-Strahlen. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Dezember 1931) 455

Blandine Stansfeld, Das Verhalten des Wasserspektrums in dem Temperaturintervall von 20 bis 220° und dem Spektralbereich 1 bis 3,2 μ. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. Dezember 1931) 460

Blandine Stansfeld, Ein Vergleich des Rotationsschwingungsspektrums des flüssigen und dampfförmigen Zustandes einiger organischer Substanzen (Äthylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure, Äther, Nitrobenzol). (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Dezember 1931) 466

Gustav Friedrich Sperling, Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle. III. Orientierungsabhängigkeit der Zugfestigkeit trockener und bewässerter Steinsalzkristalle. Mit 12 Abbildungen. (Eingeg. am 27. Dezember 1931) 476

R. Schachenmeier, Wellenmechanische Vorstudien zu einer Theorie der Supraleitung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. Dezember 1931) 503

F. Regler, Über eine neue Methode zur vollständigen röntgenographischen Feinstruktur-Untersuchung an technischen Werkstücken. Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Dezember 1931) 547

V. Dolejšek und **V. Kunzl,** Ionenrohr als Übergangsrohr von optischen zu Röntgenröhren. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dez. 1931) 565

D. P. Ray-Chaudhuri, Berichtigung zu meiner Arbeit: Die Winkelverteilung der Intensität von Ramanlinien. (Eingegangen am 10. Januar 1932) 574

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 3. März 1932.

Seite

Franz Wolf, Umladender und ionisierender Querschnitt von Argon gegenüber Argon+. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1932) . . 575

W. G. Burgers, A. Claassen und **J. Zernike,** Über die chemische Natur der Oxydschichten, welche sich bei anodischer Polarisation auf den Metallen Aluminium, Zirkon, Titan und Tantal bilden. (Aus Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven/Holland.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1932) 593

J. H. de Boer und **M. C. Teves,** Sekundärerscheinungen, die auf den primären photoelektrischen Effekt bei an Salzschichten adsorbierten Cäsiumatomen folgen. (Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven/Holland.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1932) 604

M. Didlaukis, Die stationäre Geschwindigkeitsverteilung von in einem elektrischen Felde diffundierenden Elektronen. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. Januar 1932) . . . 624

H. Schüler und **E. G. Jones,** Hyperfeinstrukturen und Kernmomente des Quecksilbers. II. (Mitteilung aus dem Einstein-Institut, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.) Mit 12 Abbild. (Eingeg. am 7. Januar 1932) 631

V. Caglioti und **G. Sachs,** Die Entwicklung von Eigenspannungen durch Dehnen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Januar 1932) . . . 647

C. Bellia, Über das Veränderungsgesetz des Halleffekts im magnetischen Feld. (Eingegangen am 9. Januar 1932) 655

Hermann Willenberg, Ultrarotphotographie. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Dezember 1931) 663

A. Güntherschulze und **Hans Betz,** Kaltes Temperaturleuchten. (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1932) 681

A. Güntherschulze, Elektronen, Protonen und der sogenannte Elektronenmagnetismus. (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Januar 1932) 692

C. Rossi, Versuche zur Herstellung von Einzelkristallen binärer intermetallischer Verbindungen. (Eingegangen am 6. Januar 1932) 707

D. P. Ray-Chaudhuri, Feinstruktur der Linie 4686 des He+ im parallelen elektrischen und magnetischen Felde. (Eingeg. am 27. Dezember 1931) 711

Georges Guében, Bemerkung zu der Mitteilung von F. Seidl: „Beeinflussung der Leitfähigkeit von Paraffin durch Röntgen- und γ-Strahlung". (Eingegangen am 12. Januar 1932) 714

Seite

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 11. März 1932.

R. Holm und **W. Meissner,** Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XIII. Kontaktwiderstand zwischen Supraleitern und Nichtsupraleitern. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und dem Forschungslaboratorium des Siemens-Konzerns.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1932) 715

R. Holm und **W. Meissner,** Einige Messungen über den Fließdruck von Metallen in tiefen Temperaturen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und dem Forschungslaboratorium des Siemens-Konzerns.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1932) . . 736

Johannes Port, Über die weitreichenden α-Strahlen von ThC'. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1932) 740

K. C. Wang, Über die obere Grenze des kontinuierlichen β-Strahlspektrums von Ra E. (Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1932) 744

Erno Englert, Widerstandsänderung und Magnetisierung am Curiepunkt. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Januar 1932) 748

Hermann Senftleben, Über den Einfluß von magnetischen und elektrischen Feldern auf den Wärmestrom in Gasen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1932) 757

M. Torres, Mikrographische Untersuchung der „Kuprox"-Gleichrichter. (Eingegangen am 7. Januar 1932) 770

Gian Carlo Wick, Die zweiquantigen Terme eines Elektrons im Zweizentrensystem. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1932) . . . 773

A. Landé, Zur Quantenmechanik der Gasentartung. (Eingegangen am 19. Dezember 1931) 780

Fritz Distel, Über das Gültigkeitsgebiet der Bornschen Theorie der Stoßprozesse. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Dezember 1931) . . 785

B. Milianczuk, Zeemaneffekt der Quadrupollinien nach der Diracschen Theorie. (Eingegangen am 20. Januar 1932) 810

B. Milianczuk, Verwandlungseffekt der Quadrupollinien. (Eingegangen am 20. Januar 1932) 825

Autorenregister 848

Zur Theorie der schwerflüchtigen nichtleitenden Atomgitter.

Von **F. Hund** in Leipzig.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Dezember 1931.)

Die Existenz leichtflüchtiger Atom- oder Molekelgitter, die Isolatoren sind, die Existenz von Ionengittern, die ebenfalls Isolatoren sind, und die Existenz von Metallen ist leicht zu verstehen. Die Möglichkeit schwerflüchtiger nichtleitender Atomgitter (Diamant) bedarf besonderer Untersuchung. Diese ergibt die Möglichkeit dann, wenn die Bedingung erfüllt ist: Zahl der Valenzelektronen pro Atom = Zahl der Nachbarn = Zahl der Eigenfunktionen pro Atom (Entartungsgrad).

§ 1. Durch neuere Messungen der elektrischen Leitfähigkeit einer Reihe von Stoffen[1]) gewinnt die Annahme an Wahrscheinlichkeit, daß die reinen Kristalle scharf in zwei Gruppen zerfallen: metallische Leiter und Isolatoren. Dabei rechnen wir die Stoffe mit elektrolytischer Leitung (sie ist nur bei höheren Temperaturen merklich) zu den Isolatoren. Die sogenannten Halbleiter sind dann entweder metallische Leiter mit schlechtem Gitterbau oder Isolatoren mit Beimengungen. Die Isolatoren scheinen wieder in drei Gruppen zu zerfallen: die *leichtflüchtigen Atom- oder Molekelgitter*, die durch van der Waalssche Kräfte zusammengehalten werden (He, Ne ..., H_2, N_2, O_2, HCl, CO_2 ..., Schwefel), die *Ionengitter*, deren Zusammenhalt wesentlich von elektrostatischen Kräften herrührt (NaCl ..., AgCl, $BaCl_2$ ...), und schließlich gibt es noch *schwerflüchtige nichtleitende Atomgitter*. Dazu rechnen wir den Diamanten.

Gitterbau und elektrische Leitfähigkeit gehen nicht parallel. Alle lockeren (Atom- oder Molekel-) Gitter scheinen zwar Isolatoren zu sein und ebenso alle Ionengitter; aber die Gruppe der festen Atomgitter enthält Metalle und Isolatoren. Insbesondere finden wir beide unter den „diamantartig" gebundenen Stoffen[2]), den Elementen und binären Verbindungen im Diamant- und Wurtzittyp (Si, Ge, Sn sind Metalle, C, SiC, AgJ sind Isolatoren).

In der Quantentheorie der *metallischen Leitung* ist es für die Metallnatur wesentlich, daß man mit beliebig kleinem Energieaufwand, also aus den Eigenfunktionen des Grundzustandes und beliebig benachbarter Elektronenzustände des Kristalles, Wellenpakete mit ungleichmäßig verteilter Ladung

[1]) Vgl. z. B. B. Gudden, Sitzungsber. phys.-med. Soz. Erlangen **62**, 289, 1930.

[2]) H. G. Grimm u. A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **36**, 36, 1926.

bauen kann. Es ist also *notwendig, daß der Grundzustand einem Kontinuum von Zuständen angehört.* Wir dürfen annehmen, daß für die Verhältnisse in den Kristallen diese Bedingung auch hinreicht. Wenn man nämlich die Eigenfunktion des Grundzustandes und der benachbarten Zustände des Kristalls durch Eigenfunktionen getrennter Atome und Ionen annähert, so sind im allgemeinen auch die Ionenterme wesentlich beteiligt. Wenn man die Eigenfunktionen des Kristalls durch Eigenfunktionen einzelner Elektronen annähern kann[1]), so hat man die Ionenzustände schon dabei.

Ein Kristallgitter ist also ein *metallischer Leiter, wenn der Grundzustand* (abgesehen von der Schwingung der Atome) *einem Kontinuum angehört*; es ist ein *Isolator, wenn der nächsthöhere Zustand einen endlichen Abstand hat*[2]).

Das Vorkommen von lockeren Isolatoren, Ionengittern und Metallen läßt sich leicht verstehen (§ 2). Das Auftreten von *schwerflüchtigen Isolatoren*, die Atomgitter sind, erscheint zunächst etwas überraschend und bedeutet eine *besondere Eigenschaft des Termschemas* (§ 3). Ihr Vorkommen läßt sich am eindimensionalen Analogon studieren (§ 4); die Verallgemeinerung (§ 5) zeigt, daß sie bei Gittern vorkommt, deren Zusammenhalt durch lokalisierte Bindungen beschrieben werden kann. Als notwendige Bedingung ergibt sich: Zahl der Valenzelektronen pro Atom = Zahl der Nachbarn = Zahl der verfügbaren Elektronen-Eigenfunktionen pro Atom, $n = r = t$.

§ 2. Die leichtflüchtigen Isolatoren, die Ionengitter und die Metalle. Aus Edelgasatomen oder Molekeln ohne freie Valenzen können nur *lockere Gitter* gebildet werden. Durch Wechselwirkung der Singulett-Grundzustände der einzelnen Bausteine kann nie eine Termaufspaltung entstehen. Auch der ganze Kristall hat (von den Schwingungen abgesehen) einen Singulettterm als Grundterm. In endlichem Abstand darüber liegt ein Kontinuum, das entstanden gedacht werden kann aus getrennten Atomen oder Molekeln, von denen eines angeregt ist. Dann kommt ein Kontinuum, das zwei angeregten Atomen oder Molekeln entspricht usw. Diese Gitter sind *Isolatoren* wegen des alleinliegenden Grundterms und meist auch durchsichtig, da die Anregungsfrequenz von gleicher Größenordnung ist wie im Atom oder in der Molekel.

---

[1]) Das tat z. B. F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928.

[2]) Ganz allgemein reicht das Kontinuum nicht aus für die Elektrizitätsleitung. Ein Gas aus Alkaliatomen hat (abgesehen von der Bewegung der Atome) ein Kontinuum. An den Eigenfunktionen sind aber die Ionenkerne praktisch nicht beteiligt. Die Annäherung durch Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen ist hier auch keine brauchbare Näherung.

Wir gehen jetzt über zu Atomen, die nicht nur abgeschlossene Schalen haben. Die Grundzustände sind entweder keine ^1S-Zustände, oder wenn sie es sind (wie bei den Erdalkalien), liegen andere Zustände relativ dicht darüber, so daß sie mit dem Grundterm zusammen betrachtet werden müssen [q^2-Valenz[1])]. Aus solchen Atomen können sich verschiedene Arten zusammenhängender Materie bilden. Entweder die freien Valenzen sättigen sich gegenseitig ab durch Bildung von Molekeln, die dann keine freien Valenzen mehr haben und nur lockere Molekelgitter bilden. Oder es bildet sich ein *festes Gitter*, in dem sich keine Gruppen als Molekeln zusammenfassen lassen (Koordinations- oder Schichtengitter). Bildet man durch allmähliche Annäherung von Atomen ein solches Gitter, so spaltet der Grundzustand in ungeheuer viele Zustände auf. Gehört der Grundzustand des Gitters dem so entstehenden Kontinuum an, so haben wir einen *metallischen Leiter*. Sind die Atome, aus denen das Gitter gebaut werden soll, so beschaffen, daß zu ihrer Umwandlung in positive und negative Ionen eine nicht zu große Energie erforderlich ist, so kann der Energiegewinn, der bei Zusammenrücken der Ionen wegen der elektrostatischen Anziehung auftritt, den Verlust durch Ionisierung ausgleichen. Dann kann man den Grundterm des Gitters als Ionenterm deuten. Sind die Ionen edelgasähnlich, so erhält man beim Zusammenführen keine Termaufspaltung. Wir erhalten einen einzelnen Grundterm und in endlichem Abstand darüber das von den neutralen Atomen herrührende Kontinuum; wir haben ein *Ionengitter*. Wenn der Abstand des Kontinuums vom Grundterm groß genug ist, ist der Kristall durchsichtig.

Die Fig. 1 bis 3 stellen die Terme der lockeren Gitter, der Metalle und der Ionengitter grob schematisch dar[2]). Dabei ist jedesmal im linken Teil der Figur ein Kristall aus wenigen Bausteinen angenommen und der Abstand (a) der Bausteine allmählich bis zum wirklichen Wert verringert. Im rechten Teil der Figur ist dann unter Festhaltung von a die Zahl N der Bausteine vergrößert.

§ 3. Schwerflüchtige nichtleitende Atomgitter. Unter den festen nichtleitenden Atomgittern wollen wir gleich den *Diamanten* als typisch herausgreifen. Wenn man aus einzelnen C-Atomen im Grundzustand (der q^4-Valenz

[1]) Vgl. F. Hund, ZS. f. Phys. **73**, 1, 565, 1931; im folgenden als I und II zitiert.

[2]) Die Figuren stellen alle (auf bestimmte Weise entstandenen) Zustände dar. Für viele Erscheinungen (Durchsichtigkeit, lichtelektrische Leitung) sind nur die wichtig, die aus dem Grundzustand durch optische Anregung „eines Elektrons" entstehen können. Überhaupt bedürfen solche allgemeinen Termschemata der Ergänzung durch Schemata der Terme einzelner Elektronen.

entsprechend müssen wir außer der Termgruppe $s^2 p^2$ mindestens noch $s p^3$ dazunehmen) ein Koordinationsgitter bildet, so findet eine Aufspaltung in ungeheuer viele Terme statt. Man würde also zunächst erwarten, daß ein Metall entsteht (der Graphit ist in diesem Sinne auch als Metall anzusprechen). Daß der Diamant ein Isolator ist, muß zunächst formal bedeuten, daß aus der Schar der ungeheuer vielen Terme, die dem Grundzustand getrennter Atome entsprechen, einer abgesondert als Grundterm in endlichem Abstand von den übrigen bleibt (Fig. 4).

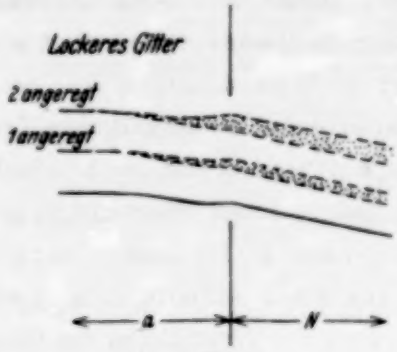


Fig. 1.

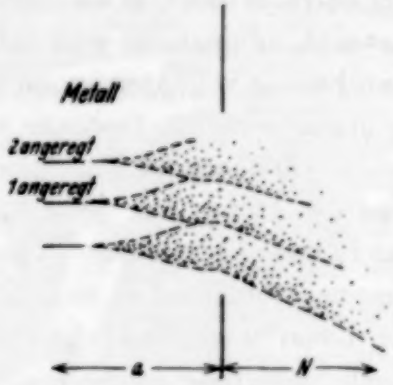


Fig. 2.

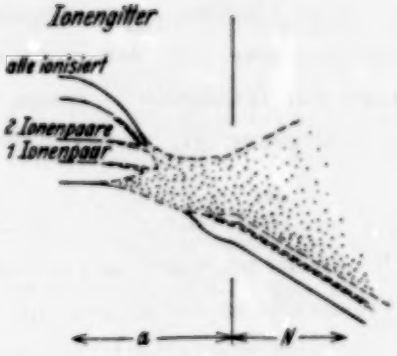


Fig. 3.

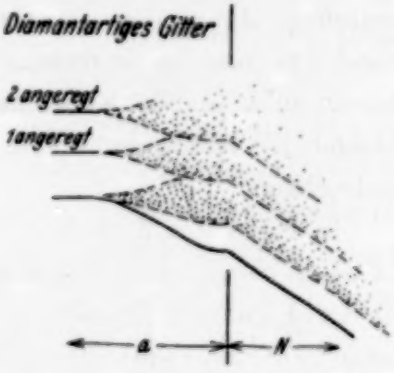


Fig. 4.

Eine Erklärung dieser Besonderheit des Diamanten kann auf zwei Wegen versucht werden. Wir können im Sinne der Heitler-London-Slaterschen Behandlung der Molekeln[1]) die Eigenfunktion der tiefen Zustände des Kristalls durch die Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen in den Zentralfeldern der getrennten Atome annähern unter Beschränkung auf die, die Atomgrundtermen entsprechen. Die Bindungsenergie des Kristalls wird dann durch Austauschintegrale gegeben. Dabei lassen sich im allgemeinen bei Kristallen die Bindungen nicht lokalisieren (Koordinationsbindung,

[1]) Auffassung b) aus I und II.

nicht Valenzbindung). Nur gerade im Diamanten, wo das vierwertige C stets vier Nachbarn hat, und in einigen anderen Gittern ist es möglich, alles mit lokalisierten Bindungen zu schreiben (die Valenzbindung ist zugleich Koordinationsbindung). Die Lokalisierung bedeutet nun, daß man bei der Berechnung der Energie alle Austauschglieder bis auf die wenigen, die eben den lokalisierten Bindungen entsprechen, wegläßt; an einer solchen lokalisierten Bindung sind dann zwei Elektronen beteiligt, je eines aus den beiden verbundenen Atomen[1]). Jede Bindung stellt einen eindeutigen Zustand der beteiligten Elektronen dar. Fügt man die gegenseitige Beeinflussung der Bindungen als Störung hinzu, so entsteht keine Aufspaltung. Die höheren Zustände, die auch aus dem Grundzustand getrennter Atome entstehen, aber nicht nur durch lokalisierte Bindungen beschreibbar sind, spalten dagegen auf.

Diese Art der Betrachtung kann nicht als zwingend angesehen werden, da die Brauchbarkeit der benutzten Annäherung unsicher erscheint. Eine genauere Untersuchung, wie weit die Lokalisierung der Bindungen gerechtfertigt ist, wäre aber im Rahmen der Heitler-London-Slaterschen Auffassung sehr mühsam. Wir wollen daher die Isolatornatur des Diamanten auf einem anderen Wege theoretisch erklären. Wir denken uns die Eigenfunktion des Kristalls angenähert durch Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen in einem dem Kristall entsprechenden Ersatzfeld[2]). Die Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen lassen sich wieder durch Eigenfunktionen von Elektronen in den Zentralfeldern getrennter Atome annähern. Wir erhalten zu jeder Wahl der Quantenzahlen der getrennten Atome ungeheuer viele Zustände der einzelnen Elektronen des Kristalls. Wird der Kristall aus Edelgasatomen gebildet, so können alle diese Zustände, die aus den Grundzuständen getrennter Atome entstehen, mit je zwei Elektronen besetzt werden und die Elektronen gehen gerade auf. Da die Gruppe dieser Zustände von den Zuständen, die aus angeregten Atomen entstehen, wohl endlichen Abstand haben wird, entsteht ein Isolator. Bilden wir den Kristall aus anderen Atomen, so kann von den Zuständen, die aus den Grundtermen getrennter Atome entstehen, nur ein Teil durch Elektronen besetzt werden. Es entsteht ein Metall, wenn die Gesamtheit der Zustände der einzelnen Elektronen, die aus dem Grundterm getrennter Atome entstehen, an der betreffenden Stelle ein Kontinuum ist (das wird im allgemeinen der Fall sein). Es entsteht ein *Isolator nur in dem besonderen Fall, wo die Gesamtheit*

---

[1]) J. C. Slater, Phys. Rev. **38**, 1109, 1931.
[2]) Auffassung c) in I und II.

der Zustände der einzelnen Elektronen gerade an der richtigen Stelle in zwei Teile mit endlichem Zwischenraum zerfällt.

§ 4. Eindimensionale Kette als Analogon. Wir denken uns eine lineare Kette von N (geradzahlig) gleichen Atomen an den Stellen $x = 0,\ a,\ 2a \ldots la \ldots$ zum Ring gebogen. Entsprechend dem Verhalten der Eigenfunktionen ψ bei Translation ($x \to x + a$) und Spiegelung ($x \to -x$) zerfallen die Terme der einzelnen Elektronen in folgende Symmetriecharaktere[1]): in die entarteten Charaktere $k = 1,\ 2 \ldots N/2 - 1$ und in die nichtentarteten $k = 0$ und $k = N/2$, je mit in x geraden oder ungeraden Eigenfunktionen. Wir nehmen an, daß von den Zuständen getrennter Atome nur s-Zustände und solche p-Zustände in Betracht kommen, deren Eigenfunktionen eine Knotenebene senkrecht zur Kette haben [$x \cdot f(r)$]. Unser Modell ist also nur ein Analogon. Die Ergebnisse sind nicht ohne weiteres auf eindimensionale Ketten zu übertragen, die etwa als Bestandteile von Kristallgittern auftreten. Wenn die Eigenfunktionen der Kette sich durch s-Eigenfunktionen φ_l getrennter Atome annähern lassen, so lauten sie

$$\psi = \sum_l \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}\left(2\pi \frac{kl}{N}\right)\varphi_l, \quad \left(k = 0,\ 1 \cdots \frac{N}{2}\right), \tag{1}$$

wo bei $k = 0$ und $N/2$ nur gerade Eigenfunktionen auftreten. Die Energie hängt von k ab in der Form[1])

$$E = -2\,\frac{C + R\cos 2\pi \frac{k}{N}}{1 + 2S\cos 2\pi \frac{k}{N}}, \tag{2}$$

wo $S = \int \varphi_0 \varphi_1 d\tau$, $R = -\int U_0 \varphi_0 \varphi_1 d\tau$ (Resonanzglied), $C = -\int U_0 \varphi_1^2 d\tau$ (Coulombsches Glied) ist. S, R und C sind positiv. Wenn die Eigenfunktionen aus p-Eigenfunktionen χ_l und zwar solchen mit Knotenebene senkrecht zur Kette entstehen, so erhalten wir

$$\psi = \sum_l \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}\left(2\pi \frac{kl}{N}\right)\chi_l, \tag{3}$$

wo bei $k = 0$ und $N/2$ nur ungerade Eigenfunktionen auftreten. Die Energie zeigt die Abhängigkeit

$$E = -2\,\frac{B + Q\cos 2\pi \frac{k}{N}}{1 + 2T\cos 2\pi \frac{k}{N}}, \tag{4}$$

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928.

wo $T = \int \chi_0 \chi_1 d\tau$, $Q = -\int U_0 \chi_0 \chi_1 d\tau$, $B = -\int U_0 \chi_1^2 d\tau$ ist. Jetzt ist aber Q negativ. Wenn s- und p-Zustände der getrennten Atome hinreichend voneinander entfernt sind, erhalten wir den Termverlauf der Fig. 5. Bei den Eigenfunktionen der s-Zustände der Kette wird mit wachsendem k die Zahl der Knotenflächen zwischen den Atomen größer, bei denen der p-Zuständе geringer.

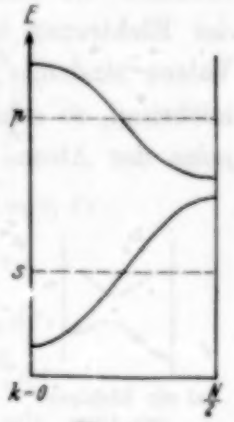


Fig. 5.

Wenn jedes der getrennten Atome gerade ein s-Elektron zur Kette mitbringt, so wird im Grundzustand der Kette die untere Hälfte ($k = 0, 1 \ldots N/4$) der s-Zustände mit je zwei Elektronen besetzt. Zur Anregung eines Elektrons braucht man nur eine beliebig kleine Energie. Wir erhalten einen *metallischen Leiter*. Wenn jedes der getrennten Atome gerade zwei s-Elektronen mitbringt, so werden in der Kette alle s-Zustände besetzt. Wenn der Abstand der p-Zustände endlich ist, braucht man zur Anregung eines Elektrons eine endliche Energie. Wir erhalten einen *Isolator*. Da bei großem s-p-Abstand die einzelnen Atome (s^2) keine Valenzen haben, haben wir den *Fall des leichtflüchtigen Gitters*. Bringt jedes der Atome drei Elektronen $s^2 p$ mit und sehen wir von den hier nicht betrachteten übrigen p-Eigenfunktionen ganz ab (betrachten wir also die p-Terme als nicht entartet), so erhalten wir wieder einen *metallischen Leiter*, aus $s^2 p^2$-Atomen erhalten wir wieder ein *leichtflüchtiges Gitter, das ein Isolator ist*.

Wenn die s- und p-Terme der getrennten Atome energetisch so wenig voneinander verschieden sind, daß die Kurven der Fig. 5 einander schneiden, so erhalten wir in der Kette nicht den in Fig. 6 gestrichelt gezeichneten Termverlauf, der den Gleichungen (2) und (4) entsprechen würde. Vielmehr sind die Eigenfunktionen Linearkombinationen der aus s- und p-Funktionen gebildeten Funktionen (1) und (3) gleichen Symmetriecharakters. Das gibt dort eine wesentliche Änderung der Terme, wo die Terme der Funktionen (1) und (3) nahe beieinander liegen. Dadurch wird der Schnittpunkt vermieden und wir erhalten den in Fig. 6 ausgezogenen Termverlauf.

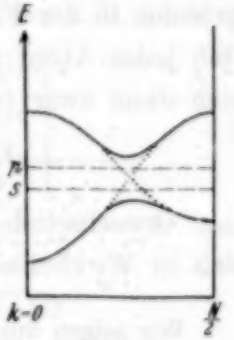
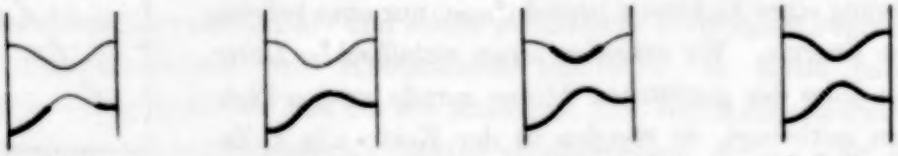


Fig. 6.

Wenn jedes der Atome ein Elektron (q-Valenz) zur Kette mitbringt, so wird die Hälfte der Zustände unter der Lücke (Fig. 7a) besetzt; die Anregungsenergie eines Elektrons ist beliebig klein; wir haben einen *metallischen Leiter*. Wenn jedes der Atome zwei Elektronen (q^2-Valenz)

zur Kette mitbringt, so werden alle Zustände unter der Lücke besetzt und keine anderen (Fig. 7b). Die Anregung kann nur so erfolgen, daß ein Elektron aus den Zuständen unter der Lücke in einen Zustand über der Lücke gebracht wird; wir haben eine endliche Anregungsenergie, also einen *Isolator*. Wir haben außerdem ein *schwerflüchtiges Gitter*, da alle Zustände der Elektronen unterhalb der Lücke im Sinne der Quantentheorie der Valenz bindende Zustände sind. Wenn jedes der Atome drei Elektronen mitbringt, so erhalten wir wieder einen *metallischen Leiter* (Fig. 7c), wenn jedes der Atome vier Elektronen mitbringt und wir von den übrigen



a) ein Elektron pro Atom Metall — b) zwei Elektronen pro Atom schwerflüchtiger Isolator — c) drei Elektronen pro Atom Metall — d) vier Elektronen pro Atom flüchtiger Isolator

Fig. 7

p-Eigenfunktionen absehen, erhalten wir ein *leichtflüchtiges isolierendes Gitter* (Fig. 7d).

Wir bemerken, daß der Fall, wo jedes der Atome zwei Elektronen mitbringt, sich mit Valenzstrichen schreiben läßt:

$$\text{——}q^2\text{——}q^2\text{——}q^2\text{——}q^2\text{——}.$$

Hätten wir statt der beiden Eigenfunktionen φ und χ (s und p_x entsprechend) zwei p-Eigenfunktionen (p_x und p_y) genommen, so hätten wir aus Symmetriegründen in der Fig. 6 die Überschneidung bekommen, also auch im Falle, daß jedes Atom zwei Elektronen mitbringt, ein Metall. Die Kette ließe sich dann zwar formal mit Valenzstrichen schreiben:

$$\text{——}p^2\text{—}|\text{—}p^2\text{——}p^2\text{—}|\text{—}p^2\text{——}p^2\text{—}|\text{—}p^2\text{——}$$

mit abwechselnden σ- und π-Bindungen; man überzeugt sich aber leicht, daß in Wirklichkeit die Bindungen sich nicht lokalisieren lassen.

Wir zeigen durch eine kleine Rechnung, wie die Überschneidung vermieden wird, wenn man Kombinationen von (1) und (3) zuläßt. Da für alle k außer 0 und $N/2$ eine in x gerade und eine in x ungerade Eigenfunktion miteinander entartet sind, können wir uns auf gerade Eigenfunktionen beschränken. Die allgemeine (nicht normierte) Eigenfunktion ist dann:

$$\psi = \sum_l \cos 2\pi \frac{lk}{N} \varphi_l + \lambda \sum_l \sin 2\pi \frac{lk}{N} \chi_l,$$

λ und E folgen aus der Beziehung (s-p-Abstand der getrennten Atome vernachlässigt):

$$E = -2\,\frac{C + R\cos 2\pi\frac{k}{N} + \lambda O \sin 2\pi\frac{k}{N}}{\lambda + 2S\cos 2\pi\frac{k}{N} + 2\lambda Z \sin 2\pi\frac{k}{N}},$$

$$= -2\,\frac{\lambda B - P\sin 2\pi\frac{k}{N} + \lambda Q\cos 2\pi\frac{k}{N}}{\lambda + 2Z\sin 2\pi\frac{k}{N} + 2\lambda T\cos 2\pi\frac{k}{N}},$$

wo

$$S = \int \varphi_0\,\varphi_1\,d\tau; \qquad T = \int \chi_0\,\chi_1\,d\tau; \qquad Z = \int \varphi_0\,\chi_1\,d\tau;$$

$$C = -\int U_0\,\varphi_1^2\,d\tau; \qquad B = -\int U_0\,\chi_1^2\,d\tau;$$

$$R = -\int V_0\,\varphi_0\,\varphi_1\,d\tau; \quad Q = -\int V_0\,\chi_0\,\chi_1\,d\tau;$$

$$P = -\int V_0\,\varphi_1\,\chi_0\,d\tau; \quad O = -\int V_0\,\varphi_0\,\chi_1\,d\tau$$

ist. Für kleine Werte von S, T, Z und $B - C$ erhalten wir

$$E = -2\left[C + \frac{R+Q}{2}\cos 2\pi\frac{k}{N} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(R-Q)^2\cos^2 2\pi\frac{k}{N} - PO\sin^2 2\pi\frac{k}{N}}\right]. \quad (5)$$

Rückt k gegen 0, so rückt E gegen $-2(C+R)$ oder $-2(C+Q)$. Dasselbe tut E, wenn k gegen $N/2$ rückt. Da P und O verschiedenes Vorzeichen haben, wird die Wurzel in (5) nie Null, d. h. der obere und der untere Term überschneiden sich nicht. Der Abstand der oberen und unteren Termgruppe ist von der Größenordnung $|R - Q| \approx 2R \approx 2|Q|$, also von der gleichen Größenordnung wie der Abstand bindender und lockernder Elektronenterme in Molekeln.

Wir wollen dem Beweis noch eine etwas andere Fassung geben, die sich nachher zur Verallgemeinerung auf zwei- und dreidimensionale Gitter eignen wird. Statt die Funktionen φ_l (s-Funktion) und χ_l (p-Funktion) zum Aufbau der Linearkombination zu wählen, können wir z. B. auch von

$$\left.\begin{aligned} \Phi_{2l} &= (\varphi_{2l} + \chi_{2l}) + (\varphi_{2l+1} - \chi_{2l+1}),\\ \Psi_{2l} &= (\varphi_{2l} + \chi_{2l}) - (\varphi_{2l+1} - \chi_{2l+1}),\\ X_{2l} &= (\varphi_{2l} - \chi_{2l}) + (\varphi_{2l+1} + \chi_{2l+1}),\\ \Omega_{2l} &= (\varphi_{2l} - \chi_{2l}) - (\varphi_{2l+1} + \chi_{2l+1}) \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

ausgehen. Die Funktionen

$$\sum_l \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}\left(2\pi\frac{2kl}{N}\right)\Phi_{2l} \text{ (desgl. mit } \Psi, X, \Omega)$$

sind genähert Lösungen der Schrödingergleichung und zerfallen in die Symmetriecharaktere $k = 0, 1 \ldots N/4$ in bezug auf die Translationen $2l \to 2l+2$. Die „richtigen" Linearkombinationen (den Translationen $2l \to 2l+1 \to 2l+2$ und den Spiegelungen entsprechend) entstehen daraus erst wieder durch Summen- und Differenzbildung ($\Phi \pm X$, $\Psi \pm \Omega$).

Für unseren Beweis wollen wir nun auch nicht die Funktionen (6) nehmen. Die Funktionen Φ und X sind bindende, die Funktionen Ψ und Ω sind lockernde Eigenfunktionen. Φ und X werden verschieden stark binden; nach einem später zu erörternden Kriterium wählen wir

$$\left.\begin{aligned} \Phi_{2l} &= (\varphi_{2l} + \chi_{2l}) + (\varphi_{2l+1} - \chi_{2l+1}), \\ \Phi_{2l+1} &= (\varphi_{2l+1} + \chi_{2l+1}) + (\varphi_{2l+2} - \chi_{2l+2}), \\ \Psi_{2l} &= (\varphi_{2l} + \chi_{2l}) - (\varphi_{2l+1} - \chi_{2l+1}), \\ \Psi_{2l+1} &= (\varphi_{2l+1} + \chi_{2l+1}) - (\varphi_{2l+2} - \chi_{2l+2}), \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

(in Fig. 8 für $2s$- und $2p$-Terme gezeichnet, die gezeichneten Kurven sind die Schnitte der Knotenflächen mit der Zeichenebene) oder die entsprechenden X- und Ω-Funktionen. Die Funktionen

$$\sum_l \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}\left(2\pi\frac{2kl}{N}\right)\Phi_{2l}, \qquad \sum_l \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}\left(2\pi\frac{2kl}{N}\right)\Phi_{2l+1} \tag{8}$$

und die entsprechenden Ψ-Funktionen sind genähert Lösungen der Schrödingergleichung. Sie sind linear unabhängig, und sie zerfallen in die Symmetriecharaktere $k = 0, 1 \ldots N/4$ in bezug auf die Translation $2l \to 2l+2$. Die Eigenwerte folgen einer Blochschen Formel:

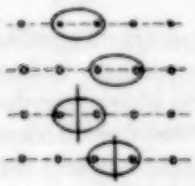


Fig. 8.

$$E = -2\frac{C + R\cos 2\pi\frac{2k}{N}}{1 + 2S\cos 2\pi\frac{2k}{N}}, \quad k = 0, 1 \cdots \frac{N}{4}, \tag{9}$$

wo bei den Φ-Funktionen $R > 0$ und bei den Ψ-Funktionen $R < 0$ ist. Sollte E für $k = N/4$ bei der Φ-Funktion höher liegen als bei der Ψ-Funktion[1]), so ersetzen wir Φ durch X, und Ψ durch Ω, und erreichen dadurch sicher, daß sich die E-Kurven nicht treffen. Wir nehmen also an, die beiden Kurven treffen sich nicht. Die so hergestellten Eigenfunktionen haben noch nicht die richtige Symmetrie in bezug auf die Translationen $2l \to 2l + 1 \to 2l + 2$ und die Spiegelungen. Diese Symmetrie können wir herstellen durch Summen und Differenzen der aus Φ_{2l} und Φ_{2l+1} entstandenen Kombinationen (8); ebenso durch Summen und Differenzen der aus Ψ_{2l} und Ψ_{2l+1} entstandenen Kombinationen. Dadurch werden einige Entartungen aufgehoben. Der Symmetriecharakter $k = 0$ spaltet in $k = 0$ und $k = N/2$ auf, der Symmetriecharakter $k = 1$ in $k = 1$ und

[1]) Bei den wirklichen Abständen im Gitter liegt wohl die Energie der Φ-Funktion tiefer als die der Ψ-Funktion. Die Φ-Funktion ist stärker bindend (vgl. Zuordnungsschema). Für große Abstände ist es beim H_2^+ umgekehrt (vgl. die Rechnungen von E. Teller, ZS. f. Phys. **61**, 458, 1930).

$k = N/2 - 1$ usw. Die Terme $E(k)$ können für k und $N/2 - k$ etwas verschieden sein. Im Falle, daß s- und p-Terme der getrennten Atome genau miteinander entartet sind, wird $E(0) = E(N/2)$; da überdies $E(N/4)$ ungeändert bleibt, bedeutet die genannte Aufhebung von Entartungen keine wesentliche Änderung der Terme (für dieses Stadium der Überlegung gelten die punktierten Kurven der Fig. 9). Jetzt müssen wir aber auch Linearkombinationen der Φ-Funktionen mit den Ψ-Funktionen zulassen. Dadurch kann auch keine Überschneidung hervorgerufen werden. Vielmehr werden die beiden Kurven $E(k)$ für Φ und Ψ an den Stellen, wo sie einander nahekommen, höchstens auseinandergedrängt. Für $k = N/4$ findet übrigens keine Änderung statt, da (8) dort schon die endgültigen Eigenfunktionen sind (die Kurven werden also wie in Fig. 9 abgeändert, die ausgezogenen Kurven sind die endgültigen).

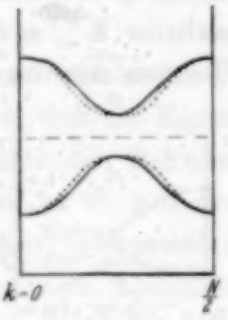


Fig. 9.

Wir erhalten auch hier das Zerfallen der Terme in eine untere und eine obere Gruppe von gleich viel Termen. Wir können also wieder dieselben Schlüsse auf die Leitfähigkeit ziehen wie oben. Wenn wir die Eigenfunktionen durch (8) annähern, so hat die untere Termgruppe nur solche Eigenfunktionen, die aus den „bindenden" Funktionen Φ allein gebildet sind, die obere Termgruppe nur solche Eigenfunktionen, die aus den „lockernden" Funktionen Ψ gebildet sind. *Für die Isolatornatur ist wesentlich, daß die vorhandenen Elektronen genau ausreichen, die Zustände zu besetzen, deren Eigenfunktionen sich durch die bindenden Funktionen Φ annähern lassen.* Dann läßt sich aber die Kette auch mit Valenzstrichen schreiben.

Ein dem eben gegebenen Beweis analoger läßt sich ausführen für eine gewinkelte (ebene oder nicht ebene) Kette aus Atomen mit zweifach entarteten p-Eigenfunktionen[1]). Bei der linearen q^2-Kette und der gewinkelten p^2-Kette ist auch die genaue Gleichheit der Atome und der Abstände nicht wesentlich. Bei ungleichen Atomen bleiben die Φ-Funktionen Annäherungen der Eigenfunktionen; es kommen jetzt nur mehr Linearkombinationen vor als früher. Solange die Bindungsenergien der Atome nicht sehr verschieden sind, werden die Termwerte des Gitters nicht sehr verändert.

Für den Beweis war wesentlich, daß die Zahl der Nachbarn, die Zahl der äußeren Elektronen pro Atom und die Zahl der Eigenfunktionen, die den äußeren Elektronen im Atom zur Verfügung stehen (hier φ und χ), alle drei

[1]) Über den Winkel an der p^2-Valenz vgl. J. C. Slater, Phys. Rev. **37**, 481; **38**, 1109, 1931; L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 1367, 1931; sowie I und II.

gleich 2 waren. Wenn wir die beiden ersten Zahlen bestehen lassen, aber die Zahl der Eigenfunktionen erhöhen, bleiben einige charakteristische Eigenschaften des Termschemas erhalten, aber nicht alle. Nehmen wir etwa bei der linearen Kette (mit genäherter $s\,p$-Entartung) als mögliche Eigenfunktionen der getrennten Atome φ, χ und eine p-Eigenfunktion, die ihre Knotenebene in der Richtung der Kette hat $[y \cdot f(r)]$, so vermischen sich die Terme der durch φ und χ darstellbaren Eigenfunktionen mit den Termen der durch die andere p-Funktion darstellbaren Eigenfunktionen aus Symmetriegründen nicht. Wir erhalten für die Kette die Terme der Fig. 10. In die Gegend der Lücke zwischen den unteren und den oberen von φ und χ herrührenden Termen fallen gerade die neuen Terme. Die energetischen Eigenschaften der Kette werden (wir nehmen an, daß jedes Atom zwei Elektronen mitbringt) gegen den Fall der Fig. 6 oder 9 wenig geändert. Dagegen wird, wenn nicht gerade der Bereich der neuen Terme sehr schmal ist (das Resonanzintegral für diese Terme sehr klein ist), die Lücke zwischen den Termkontinuen überbrückt; wir erhalten einen *metallischen Leiter*. Für den Fall geringerer Symmetrie der Kette (gewinkelte Kette, ungleiche Atome) ist die Behandlung nicht so einfach. Es sind dann noch andere Linearkombinationen zugelassen. Qualitativ wird dadurch das Schema aber nicht geändert.

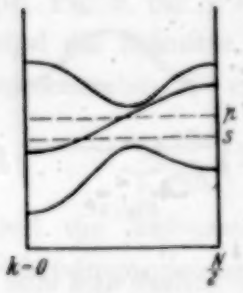


Fig. 10.

§ 5. Räumliche Gitter mit $n = r = t$. Wir betrachten zunächst zwei- oder dreidimensionale Koordinationsgitter[1]). Jedes Atom soll r Nachbarn haben; es soll ferner n Elektronen beitragen, und diese Elektronen sollen im Falle getrennter Atome einem t-fach entarteten Zustand angehören (für p^n-Valenzen ist $t = 3$, für q^n-Valenzen ist $t = 4$).

Ein dem eben gegebenen Beweis nachgebildeter läßt sich führen, wenn $r \leqq t$ ist. Dann kann man zu jedem Atom r „bindende" Eigenfunktionen Φ und r „lockernde" Eigenfunktionen Ψ bilden. Fig. 11 zeigt die bindenden Funktionen für ein ebenes Gitter mit $r = 3$. Durch Bildung der Blochschen Linearkombinationen kann man aus jeder Φ-Funktion $2 \cdot N/2 = N$, im ganzen also $r \cdot N$ Eigenfunktionen des Gitters herstellen. Aus den Ψ-Funk-

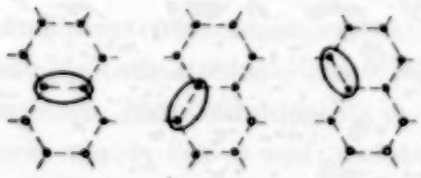


Fig. 11.

[1]) Zweidimensionale Koordinationsgitter können als Bausteine von Schichtengittern wichtig sein.

tionen erhält man rN weitere; aus den Φ- und Ψ-Funktionen zusammen also $2rN$ Eigenfunktionen. Während wir nun im § 4 scharf schließen konnten, daß die Gruppe der unteren Terme von der der oberen Terme getrennt ist, so erscheint es hier zunächst nur sehr plausibel. Die Eigenfunktion des höchsten Φ-Terms bekommt soviel Knotenflächen, wie die Eigenfunktion des tiefsten Ψ-Terms an Knotenflächen übrig behält. Wenn bei zweiatomigen Molekeln die Φ-Funktion verglichen mit der X-Funktion stärker bindet (und das nehmen wir an; sonst wählen wir X und Ω für unseren Beweis), so können wir also annehmen, daß die Eigenwerte der Φ-Funktionen alle tiefer liegen als die Eigenwerte der Ψ-Funktionen[1]). Durch die Zulassung der Linearkombinationen der Φ- mit den Ψ-Funktionen wird dieser Zerfall der Terme in zwei Gruppen nicht zerstört, denn sie führt bei Termen, die wenig voneinander entfernt sind, höchstens zu einem Auseinanderrücken der Terme. Es bleibt also die Lücke zwischen den rN unteren und den rN höheren Termen.

Wir übersehen die Terme vollständig, wenn die Berücksichtigung von Φ und Ψ die Eigenfunktionen gut genug annähert. Das wird im allgemeinen der Fall sein, wenn $r = t$ ist. Wenn dann jedes Atom genau $n = r$ Elektronen für die betrachteten Bindungen mitbringt, so werden gerade alle unteren Terme besetzt. Zur Anregung des Gitters ist eine endliche Energie nötig. Wir haben einen *schwerflüchtigen Isolator*. Wenn jedes Atom weniger oder mehr als r Elektronen mitbringt, erhalten wir einen *metallischen Leiter*. Nur wenn gerade $n = 2r$ ist, erhalten wir wieder einen *Isolator*, aber einen *leichtflüchtigen*, da dann die bindenden und die lockernden Zustände alle besetzt sind. Wir erhalten also als *Bedingung für den schwerflüchtigen Isolator* $n = r = t$.

Natürlich kann es vorkommen, daß die Zustände der Elektronen im Kristallgitter nicht bloß durch Eigenfunktionen der Grundzustände der getrennten Atome anzunähern sind. Dann kann auch, wenn die Bedingung $n = r = t$ erfüllt ist, mal ein metallischer Leiter auftreten.

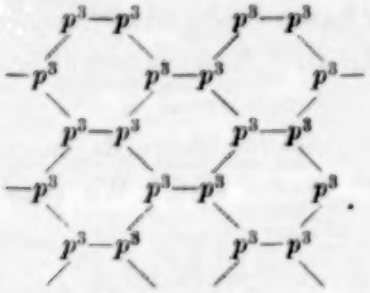
Fragen wir, welche Fälle von t, r und n in der Natur vorkommen können, so haben wir zunächst $t = 4$ bei allen Stoffen mit q^n-Valenzen, $n = 4$ haben wir bei C, Si, Ge ... Gitter mit $r = 4$ sind das Diamantgitter, das Wurtzitgitter und die Mischformen von beiden. Im Diamantgitter kristallisiert Diamant, Si, Ge, Sn, in Mischformen SiC. Von diesen ist Diamant ein Isolator, ebenso SiC. Si, Ge, Sn sind Metalle. Daß wir bei den

[1]) Sollten sich die Terme wirklich überschneiden, so würde die Überschneidung nachher durch Linearkombinationen von Φ und Ψ doch aufgehoben.

schwereren Elementen Metalle bekommen, darf uns nicht so sehr wundern. Denn einmal wird der s–p-Abstand in den Termen der Atome größer, so daß die Zahl t schlecht definiert ist, sodann werden die anderen Termabstände kleiner, ebenso die Resonanz- und Austauschintegrale.

Diamant und Wurtzittyp treten noch bei einer Reihe binärer Verbindungen auf, bei denen die Summe der Elektronenzahl der Atome der beiden Stoffe 8 ist[1]): CuCl, CuBr, AgJ, BeO, BeS, BeSe, BeTe, ZnO, ZnS ..., CdS ..., HgS ..., AlN, AlSb, GaSb, InSb. Viele von ihnen sind wohl Isolatoren (bzw. Halbleiter, deren Leitfähigkeit von Beimengungen oder Lockerstellen herrührt). Die Isolatornatur mag daher kommen, daß einerseits die Annäherung des Grundterms durch Ionen mit abgeschlossenen Schalen einen einzelnen Grundterm liefert, andererseits auch die Annäherung durch Ionen mit je vier äußeren Elektronen.

$t = 3$ tritt auf bei Atomen mit p^n-Valenzen. Für die Gültigkeit unserer Überlegungen ist aber wesentlich, daß die s-Eigenfunktionen wirklich weggelassen werden können. Mit $r = 3$ kann man keine räumlichen Gitter mehr bilden. Wenn wir (entsprechend früherer Überlegungen) nur σ-Bindungen von den Atomen ausgehen lassen, ist auch kein ebenes Netz möglich. Die einzige unendlich fortsetzbare Anordnung mit gleichen Abständen ist ein Netz von gewinkelten Sechsecken:



mit teilweise über und unter der Zeichenebene liegenden p^3-Valenzatomen. Die Kristallgitter von As, Sb („graue" Modifikation) und Bi bestehen aus solchen Schichten, also Schichten, die die Bedingung $n = r = t$ erfüllen. Sie sind aber metallische Leiter.

Das Gitter von BN ist ein Schichtengitter; die Schichten sind ebene Sechsecknetze, in denen jedes B drei Nachbarn N hat und jedes N drei Nachbarn B. Da die Verbindungen mit den Nachbarn aber in einer Ebene liegen, können wir nicht drei lokalisierte σ-Bindungen einer p^3-Valenz annehmen, sondern nur drei lokalisierte Bindungen einer q^3-Valenz oder eine Beteiligung von nichtlokalisierten π-Bindungen (wie beim Graphit).

---

[1]) H. G. Grimm u. A. Sommerfeld, l. c.

Die Angaben der Chemiker, die BN als weißes oder als milchweißes Pulver bezeichnen, sprechen aber dafür, daß es ein Isolator ist. Wenn dies wirklich der Fall ist, müßten wir für die Schichten eine Termstruktur analog dem eindimensionalen Falle der Fig. 10 annehmen, wo aber zwischen den unteren Termen (die den lokalisierten σ-Bindungen entsprechen) und den Termen der Eigenfunktionen mit der Schichtebene als Knotenebene (nichtlokalisierte π-Bindungen) eine endliche Lücke ist.

Auch eine genauere Kenntnis der Eigenschaften des B wäre für die Beurteilung unserer Überlegungen sehr wichtig. Unter den festen B-Modifikationen gibt es offenbar mindestens eine, die ein Isolator ist. Der hohe Schmelzpunkt schließt ein Molekelgitter vollkommen aus. Schichtengitter erscheinen wegen der großen Härte auch nicht recht wahrscheinlich. Und andere nichtleitende Gitter sind nach unseren Überlegungen nicht recht verständlich.

Geringere Werte von t als 4 haben wir noch da, wo ein Teil der q^4- oder p^3-Valenz durch andere Partner abgesättigt ist. In einem Gebilde aus CH-Gruppen hat jede Gruppe noch drei, in einem Gebilde aus CH_2-Gruppen noch zwei Eigenfunktionen und Valenzelektronen zur Verfügung. Die CH_2-Ketten fallen also unter unsere Bedingung $n = r = t$, auch wenn sie Verzweigungen an CH-Stellen haben. Dem entspricht die Tatsache, daß solche Ketten auch, wenn sie sehr lang sind, durchsichtige Stoffe geben.

Die *Netzebenen des Graphits* erfüllen unsere Bedingung $n = r = t$ nicht, da alle vier Eigenfunktionen der C-Valenz als an der Bindung beteiligt angenommen werden [vgl. die aromatischen Ringe[1])], also $t = 4$ ist. Hier haben schon die einzelnen Netzebenen metallische Eigenschaft; es ist also verständlich, daß der Graphit ein Metall ist.

Die Atomketten, die im Se- und Te-Gitter (metallische Modifikation) enthalten sind, erfüllen zwar die Bedingung $n = r$, aber nicht die Bedingung $n = r = t$.

§ 6. Valenzgitter. Im Falle $n = r = t$ zerfielen die Terme der locker gebundenen Elektronen des Gitters, die vom Grundzustand getrennter Atome (oder Ionen) herrührten, in zwei Kontinua mit endlichem Zwischenraum, und gerade das untere Kontinuum ist im Grundzustand des Gitters mit Elektronen voll besetzt. Der feste Zusammenhalt solcher Gitter kommt daher, daß die Zustände des unteren Kontinuums alle (im Sinne früherer Überlegungen) bindend sind. Auch bei den gewöhnlichen festen Atomgittern kommt der Zusammenhalt in unserer Betrachtung dadurch zustande, daß

[1]) Vgl. II, S. 575.

mehr bindende als lockernde Zustände besetzt sind. Die bindenden gehen aber im Termschema kontinuierlich in die lockernden über. Für die *große Bindungsfestigkeit* des Diamanten und ähnlicher Gitter ergeben sich also zwei Gründe: einmal tragen pro Atom vier Elektronen zur Bindung bei, zweitens sind die bindenden Zustände von den lockernden durch einen energetischen Zwischenraum getrennt.

Diese große Festigkeit wird auch da noch vorhanden sein, wo die Elektronenterme, die vom Grundzustand getrennter Atome ausgehen, zwar in zwei Kontinua zerfallen, aber infolge Überbrückung der Lücke durch ein anderes Kontinuum ein Metall entsteht. Ähnlich liegt der Fall $n = r < t$, wo auch zu den beiden Kontinua mit Lücke weitere Terme hinzukommen (§ 4).

Wenn man bei Gittern dieser Art von einem besonderen Bindungstyp sprechen will, so kann man von Valenzbindung sprechen und die Gitter *Valenzgitter* nennen. Der Unterschied gegen die anderen festen Gitter ist aber nicht sehr tiefgehend. Auch dort sind die Bindungskräfte gleicher Natur, sie lassen sich nur nicht durch lokalisierte Valenzbindungen darstellen. Den Begriff des Valenzgitters hat man dann auf die Gitter mit $n = r \leqq t$ anzuwenden, er greift also über die Gitter des § 5 hinaus. Valenzgitter können metallische Leiter und Isolatoren sein; aber sie sind stets schwer flüchtig. Die übrigen schwer flüchtigen Atomgitter sind jetzt wohl durchweg metallische Leiter.

Abgesehen von Übergangsfällen haben wir jetzt folgende Gitterarten (Bindungstypen):

A. Gitter mit gleichartigen Bindungskräften [Koordinationsgitter[1])].

I. Schwerflüchtige Gitter.

1. Valenzgitter — Isolatoren und metallische Leiter.
2. Atomgitter ohne lokalisierte Valenzen — metallische Leiter.
3. Ionengitter — Isolatoren.

II. Leichtflüchtige Gitter: Atomgitter — Isolatoren.

---

[1]) Die Bezeichnung Koordinationsgitter wird in der Literatur in zwei Bedeutungen gebraucht: einmal für Gitter, in denen sich ohne Willkür keine kleineren Aggregate engerer Zusammengehörigkeit (Radikale, Molekeln, Schichten, Fäden) zusammenfassen lassen, dann aber auch für Gitter, die nicht mit lokalisierten Valenzen, nicht mit elektrostatischen Kräften und nicht mit van der Waalsschen Kräften zusammenhalten. Wir gebrauchen die Bezeichnung in der ersten Bedeutung.

B. Gitter mit ungleichartigen Bindungskräften.

I. Radikalionengitter — Isolatoren.

II. Molekelgitter — Isolatoren.

III. Schichtengitter.

1. Valenz-Schichtengitter — Isolatoren und metallische Leiter.
2. Atom-Schichtengitter ohne lokalisierte Valenzen — metallische Leiter.
3. Ionen-Schichtengitter — Isolatoren.

IV. Fadengitter.

1. Valenz-Fadengitter.

Zu B III 1 gehört wohl das BN-Gitter. Die Gitter von As, Sb, Bi gehören auch zu B III 1 oder sie sind Übergangsfälle zwischen B III 1 und A I 2. Die Gitter von Se (metallische Modifikation) und Te kann man zu B IV 1 rechnen. Zu A I 1 gehören außer Diamant, Si ... wohl auch die verschiedenen Quarzgitter, wenn sie nicht Übergangsfälle zwischen A I 1 und A I 3 sind.

Wenn wir die Gitter von As, Sb, Bi, Se und Te zu den Valenzbindungen (B III 1, B IV 1) rechnen, so können wir das empirische Material, das bisher über die Kristallgitter der Elemente bekannt ist, folgendermaßen zusammenfassen: *Die Gitter der Elemente haben lokalisierte Valenzen und sind Molekelgitter, Valenz-Schichtengitter oder Valenz-Fadengitter, wenn die Valenzen der Atome von Lücken in abgeschlossenen Schalen herrühren* (rechte Seite des periodischen Systems). *Wenn die Valenzen von äußeren Elektronen herrühren, erhält man feste Atomgitter ohne lokalisierte Valenzen. Dazwischen, bei vier äußeren Elektronen und vier Lücken gibt es Valenz-Koordinationsgitter* (außer bei Pb; das Gitter des weißen Sn kann man als Übergangsfall zwischen einem Valenzgitter und einem Gitter mit sechs gleichberechtigten Nachbarn betrachten). Zu dieser Regel paßt das noch nicht analysierte B-Gitter wahrscheinlich nicht.

Auslöschung und Überführung von Resonanzserienspektren ins Bandenspektrum durch Gaszusatz.

Von **Oskar Heil** in Göttingen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. November 1931.)

Bei Te_2, Se_2 und S_2 wird die Auslöschung der Fluoreszenz durch Edelgase verglichen mit der Überführbarkeit von Resonanzserien ins Bandenspektrum. Es zeigt sich: 1. Es besteht eine Konkurrenz zwischen auslöschenden und überführenden Stößen. Moleküle, deren Fluoreszenz stark ausgelöscht wird, werden schlecht überführt (Se_2, Te_2), Moleküle, deren Fluoreszenz schwach ausgelöscht wird, werden gut überführt (S_2). Kein Molekül ändert seine Rotation und Schwingung durch Stoß besonders schwer. 2. Auslöschung bedeutet in diesen Fällen Verwendung der Anregungsenergie zur Dissoziation des Moleküls in normale Atome. Sie tritt ein, wenn die Anregungsenergie zur Dissoziation ausreicht. Reicht sie nicht, dann gibt es keine Auslöschung. Die Verhältnisse bei J_2 und O_2 werden besprochen. 3. Bei Te_2 wird eine Vergrößerung des Stoßquerschnitts des Moleküls durch Schwingungsauflockerung beobachtet.

Erregt man ein zweiatomares Gas zur Fluoreszenz durch monochromatisches Licht einer Bogen- oder Funkenlinie, die sich mit einer Linie des Bandenspektrums deckt, so erhält man eine Dublettresonanzserie. Solche Serien wurden zum erstenmal von Wood[1]) in J_2 beobachtet und kommen folgendermaßen zustande: die monochromatische Strahlung hebt das Molekül auf ein ganz bestimmtes Rotations- und Schwingungsniveau eines angeregten Elektronenzustandes. Von dort fällt es unter Lichtemission in die einzelnen Schwingungsstufen des Grundzustandes. Das liefert die Einzelglieder der Serie. Diese wieder sind Dubletts, weil sich die Rotationsquantenzahl bei der Ausstrahlung nur um $+1$ oder -1 ändern darf. Im angeregten Zustand verweilt ein Molekül gewöhnlich eine Zeit von der Größenordnung 10^{-8} sec. Ist der Gasdruck niedrig, so wird es diese Zeit überleben, ohne gestoßen zu werden. Erhöht man aber den Druck oder gibt man irgendein Fremdgas von genügendem Druck zu, so werden vor der Ausstrahlung Stöße erfolgen. Diese Stöße können zweierlei bewirken: 1. sie löschen die Fluoreszenz aus, d. h. sie verwandeln die gesamte Anregungsenergie in eine andere Energieform. Verwandlung in Translationsenergie der Stoßpartner ist dabei sehr unwahrscheinlich, aber die Energie kann in irgendeiner Form innerer Energie auf das anstoßende Molekül übergehen. 2. Die Stöße löschen nicht aus, nehmen dem angeregten

[1]) R. W. Wood, Phys. ZS. **11**, 1125, 1910.

Molekül nicht die Elektronenenergie weg, verändern aber durch den Zusammenprall seine Rotation und auch seine Schwingung, genau so, als ob das Molekül im Grundzustand seines Elektronensystems sei. In Emission erhält man dann wegen Veränderung der Rotation durch Stoß keine Dubletts, sondern ganze Banden und wegen Änderung der Schwingung außer der ursprünglichen Serie noch weitere Bandenserien. Das Resonanzserienspektrum wird in ein Bandenspektrum überführt durch nicht auslöschende Stöße. Nicht auslöschend stoßen meistens solche Moleküle und Atome, die keine Energie aufnehmen können, weil ihre niedrigste Anregungsstufe schon höher liegt als die Anregungsenergie des fluoreszierenden Moleküls. Das ist besonders bei den Edelgasen der Fall. Die Erscheinung der Überführung eines Resonanzserienzuges in das Bandenspektrum durch Edelgasstöße wurde zum erstenmal von Franck und Wood[1]) in der sichtbaren Jodfluoreszenz beobachtet. Doch die meisten Versuche, dasselbe in andern Spektren zu finden, blieben ohne Erfolg, worauf in Pringsheims Buch „Fluoreszenz und Phosphoreszenz" besonders hingewiesen wird. Schon die Serien der ultravioletten Jodbanden erweisen sich nach Oldenberg[2]) als unüberführbar. Rosen[3]) fand das gleiche für Tellur, Rompe[4]) für Selen, während bei Schwefel alle Serien mit Ausnahme einer überführbar sein sollen. Es besteht nun die Frage: Sind diese Moleküle gegen Stöße besonders unempfindlich, d. h. ändern sie ihre Rotation und Schwingung nur sehr schwer? Liegt dies etwa, wie Rompe vermutete, am Elektronenterm? In dieser Arbeit werden die Verhältnisse an Tellur, Selen und Schwefel experimentell untersucht. Ein Vergleich der Überführbarkeit mit der Stärke der Fluoreszenzauslöschung führt zu folgendem Ergebnis: zwischen auslöschenden und überführenden Stößen besteht eine Konkurrenz. Herrschen auslöschende Stöße vor, dann ist die Überführung schlecht. Schwache Auslöschung bringt gute Überführung mit sich. Eine besondere Unempfindlichkeit der Moleküle gegen Rotations- und Schwingungsänderung durch Stöße besteht nicht.

Die weitere Frage ist die: Warum wird das eine Molekül durch Edelgasstöße ausgelöscht (Te_2, Se_2), das andere nicht (S_2)? Auslöschung bedeutet in diesem Falle Dissoziation des angeregten Moleküls beim Stoß in zwei normale Atome. Es kann nun die zur Fluoreszenz verwendete Anregungsenergie kleiner sein als die Dissoziationsarbeit. Dann ist das Molekül gegen

---

[1]) R. W. Wood u. J. Franck, Phys. ZS. **12**, 81, 1911.
[2]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **25**, 136, 1924.
[3]) B. Rosen, ebenda **43**, 69, 1927.
[4]) R. Rompe, ebenda **65**, 404, 1930.

Stöße stabil und wird nicht ausgelöscht (S_2). Ist die Anregungsenergie aber größer als die Dissoziationsarbeit, so kann das Molekül durch Stoß leicht dissoziiert und ausgelöscht werden (Se_2, Te_2). Eine Ausnahme bildet Jod in den sichtbaren Banden. Obwohl die Anregungsenergie zur Dissoziation ausreicht, zeigt es nur schwache Auslöschung und gute Überführung. Diese Ausnahmestellung wird erklärt.

Als weiteres Resultat ergab sich bei Tellur folgendes: das Molekül vergrößert durch Schwingungsauflockerung seinen Stoßquerschnitt. Das äußert sich darin, daß stark schwingende Moleküle bei gegeberem Druck wegen Erhöhung der Stoßzahl mehr ausgelöscht und besser überführt werden als schwach schwingende Moleküle.

Experimentelles.

Es wurden die Fluoreszenzen von Tellur, Selen und Schwefel bei verschiedenen Eigen- und Fremdgasdrucken spektroskopisch aufgenommen und die Stärke der Fluoreszenzauslöschung durch Helium bei Tellur und Schwefel gemessen. Die Versuchsanordnung war die übliche. In zylinderischen Quarzgefäßen mit planem Fenster für die Einstrahlung, mit Lichtfalle zur Vermeidung von Streulicht wurde die Fluoreszenz angeregt. Mittels zweier elektrischer Öfen, der eine umgab ein Ansatzrohr, wurde Druck und Temperatur geregelt. Bei Se_2 und S_2 war eine Überhitzung des Dampfes erforderlich, sonst polymerisierten die Moleküle zu stark und gaben keine Fluoreszenz. Als Zusatzgase dienten Argon und Helium von Linde und Stickstoff aus Natriumacid entwickelt. Die Fluoreszenzgefäße wurden nie abgeschmolzen, so daß man den Zusatzdruck jederzeit beliebig ändern konnte. Um während der langen Belichtungszeit (bei Se_2 bis zu 100 Stunden) das Herausdiffundieren der Substanz zu vermeiden, war ein Verschluß nötig. Zuerst verwendete ich einen magnetisch bedienten Schliff, dann aber erwies sich eine Art Ausfrierverschluß als das beste. Ein Kupferrohr mit Kühlfahne umgab das enge Zuleitungsrohr und kühlte es bis zum Eintritt in den ersten Ofen. An dieser Stelle kondensierte sich daher die Substanz, verschloß sich selbst den Austritt und wuchs, den Rohrquerschnitt ausfüllend, bis ins Innere des Ofens, wo die richtige Temperatur herrschte. Ein leichtes Erwärmen von außen öffnete den Verschluß wieder. Nach längerem Betrieb war deutlich eine Abnahme des Heliumdruckes bemerkbar. Helium diffundierte durch die heißen Quarzwände des Gefäßes nach außen. Als kontinuierliche Lichtquellen dienten Wolfram-Punktlichtlampe und Kohlebogen, für monochromatische Anregung Quecksilberlampen, Bogen und Funken aller Art mit verschiedenen Filtern. Nachdem

ich lange die Quecksilber-Punktlichtlampe von Heraeus verwendet hatte, erwies sich eine von v. Hippel konstruierte Lampe[1]) als wesentlich besser. Der lange, mit großer Flächenhelligkeit leuchtende Bogen wurde so in das Fluoreszenzgefäß abgebildet, daß man vom Spektrographen aus in eine etwa 2 cm tiefe leuchtende Schicht sah. Die Belichtungszeiten verkürzten sich dadurch wesentlich. Der lange Betrieb eines Zinkbogens machte wegen des Schmelzens und Verbrennens der Elektroden einige Schwierigkeiten. Schließlich brannte er mit Wasserkühlung und in einer Leuchtgasatmosphäre mit 8 Amp. recht gut. Für Tellur verwendete ich einen lichtstarken Glasspektrographen (1 : 3,5) geringer Dispersion, für Selen und Schwefel einen Steinheil-Zweiprismen-Quarzspektrographen. Die Photometrierung der Fluoreszenz und ihrer Schwächung durch Helium geschah bei Tellur visuell. Als Vergleichslicht diente die Lichtquelle selbst. Sie wurde durch Reflexionen und Drahtnetze genügend geschwächt und durch Farbgläser auf den richtigen blauen Ton abgestimmt. Die meßbare Schwächung erreichte ich wie üblich durch zwei Nicols. Das Vergleichslicht wurde mit einem Splitter oberflächenversilberten Glases mitten in den Strahlengang des Fluoreszenzlichtes gespiegelt. Das Fluoreszenzlicht wurde auf die Pupille des Auges abgebildet. Die Stellung des Auges war durch eine kleine Lochblende fixiert. Durch Drehen des Nicols war es leicht, den Spiegelsplitter auf dem blauen Grund unerkennbar zu machen. Während der Schwächung durch Gaszusatz änderte sich die Farbe etwas, weil das nicht ganz vermiedene Streulicht im Quarzgefäß dann mehr zur Geltung kam. Zum Schluß wurde im kalten Gefäß das Streulicht allein gemessen und sein Wert bei allen anderen Meßwerten abgezogen. Während der Messung blieb die Temperatur auf 3° konstant. Es wurde mehrere Male hin und zurück gemessen und bei jedem neuen Heliumdruck gute Durchmischung mit Tellur abgewartet, was bei dem geringen Tellurdruck (10^{-3} mm) einige Zeit brauchte. Die Schwefelfluoreszenz mußte photographisch photometriert werden, da sie im Ultravioletten liegt. Zu dem Zwecke wurde sie ohne spektrale Zerlegung mit einer Quarzkamera aufgenommen, und zwar mit verschiedenen Heliumdrucken 20 mal auf eine Platte zusammen mit der Schwärzungsskale. Die Belichtungszeit betrug nur eine Minute, nachdem zur Vermeidung von Streulicht der anregende Strahl sehr stark abgeblendet war. Zur Erregung diente v. Hippels Quecksilberlampe, die mit Batteriestrom betrieben mit zuverlässiger Gleichmäßigkeit brannte. Die Platten wurden am Registrierphotometer ausgemessen.

---

[1]) Hersteller: Schott u. Genossen, Jena.

Tellur.

a) Auslöschung. In Tellur wurde bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-4}$ mm Fluoreszenz angeregt und deren Auslöschung durch Helium visuell photometriert. Zur Anregung diente weißes Licht einer Wolfram-Punktlichtlampe und die Quecksilberlinie 4359 Å. Beide Messungen lieferten die gleiche Auslöschungskurve (Fig. 1). Die Temperatur betrug 450° C. Als Halbwertsdruck ergaben sich 18 mm He. Unter der Annahme, daß die Lebensdauer des Tellurs im angeregten Zustand 10^{-8} sec beträgt, läßt sich hieraus der Wirkungsquerschnitt des Tellurs für die Auslöschung berechnen und ergibt für den Durchmesser $d = 34 \cdot 10^{-9}$ cm. Aus der Rotationsstruktur des Bandenspektrums kennt man den Kernabstand im Tellurmolekül zu $28{,}7 \cdot 10^{-9}$ cm[1]) (im Normalzustand). Vergleicht man beides, so erkennt man, daß fast jedes Heliumatom auslöscht, das dem Tellurmolekül beim Stoße nahe genug kommt, um Impuls für Rotations- oder Schwingungsänderung übertragen zu können. In der Konkurrenz zwischen auslöschenden und überführenden Stößen herrschen demnach die auslöschenden bei weitem vor. Wir müssen bei Tellur schwache Überführbarkeit von Resonanzserien ins Bandenspektrum erwarten, was sich auch bestätigt.

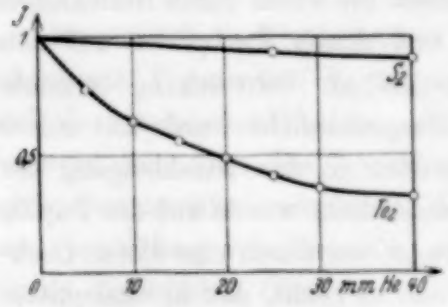


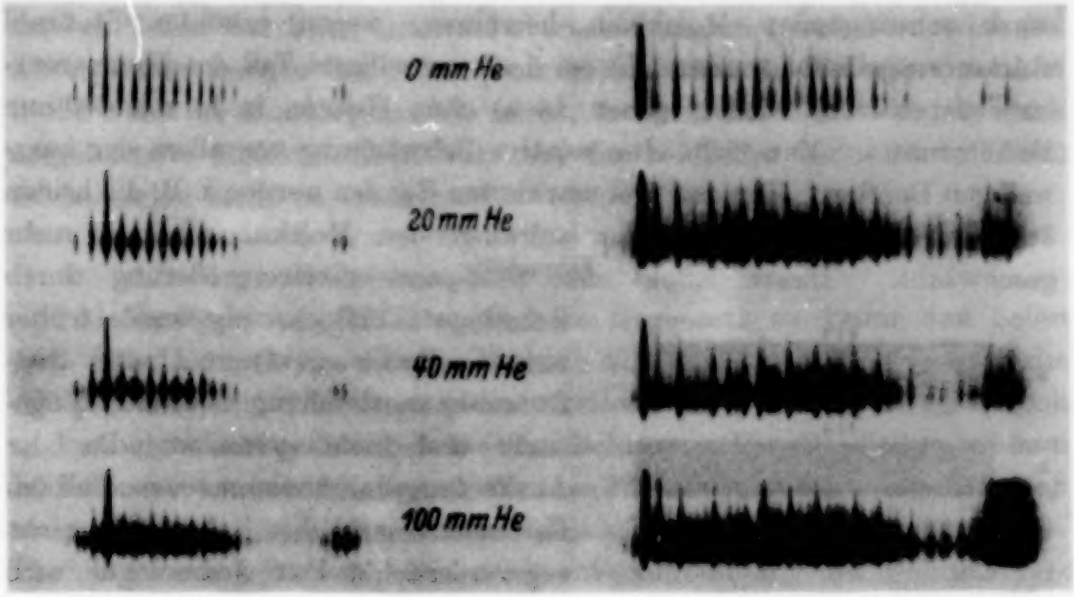
Fig. 1.

b) Überführung. Acht verschiedene Serien wurden in Tellur angeregt. Auf Überführbarkeit untersuchte ich näher die schon von Rosen[2]) untersuchten Serien, angeregt mit den Quecksilberlinien 4359 und 4046 Å, dann eine Serie von der Mg-Funkenlinie 4481 Å und drei Serien von den drei Zn-Bogenlinien 4680, 4722 und 4811 Å. Alle diese Serien zeigten eine schwache Überführbarkeit, und zwar erwies sich von den drei Zusatzgasen N_2, Ar und He das He als am wirksamsten. Es war auch das Gas, das am wenigsten auslöschte. In Fig. 2 sind die Überführungen der beiden Serien 4359 und 4046 wiedergegeben.

Sie sind verglichen mit denen von J_2 sehr übersichtlich und werden selbst bei Heliumdrucken von 600 mm in der Struktur nicht komplizierter. Während bei J_2 sehr bald das ganze Bandenspektrum entsteht, sieht man hier besonders an Serie 4359, wie im wesentlichen nur zwei neue Banden-

[1]) A. Przeborski, ZS. f. Phys. **63**, 280, 1930.
[2]) B. Rosen, ebenda **43**, 69, 1927.

serien dazukommen, für die das Kernschwingungsquant des angeregten Zustandes um 1 erniedrigt bzw. erhöht wird. In der Figur sind diese Serien durch Striche markiert. Bei Serie 4046 beträgt das Schwingungsquant des angeregten Zustandes gerade die Hälfte von dem im Grundzustand. Aus diesem Grunde decken sich die Glieder der beiden neu erzeugten Bandenserien. In unserer Figur sehen wir weiter an den verschiedenen Gesamtintensitäten der beiden neu hervorgebrachten Bandenserien, daß die Abgabe eines Schwingungsquants häufiger vorkommt als die Aufnahme. Da es sich um stark schwingende Moleküle handelt, die eine größere Schwingungs-



Angeregt mit Hg-Linie 4359 Å. Angeregt mit Hg-Linie 4046 Å.

Fig. 2. Resonanzserien in Tellur.

energie besitzen, als der herrschenden Temperatur entspricht, versteht sich das von selbst. Außer der Schwingung verändert sich bei den Stößen auch die Rotation. Daß sich die Schwingung beim Stoß wesentlich nur um 1 Quant ändert, ist nach Überlegungen von Oldenberg[1]) verständlich. Nach dem Impulssatz erlaubt der große Massenunterschied von Helium und Tellur bei der herrschenden Temperatur keinen größeren Energieübertrag als 1 Schwingungsquant in 1 Stoß, und das nur selten. Daß das Molekül aber zwei wirksame Stöße überdauert, ohne ausgelöscht zu werden, kommt praktisch nicht vor.

c) Schwingungsauflockerung. Ein Vergleich der verschiedenen in Tellur untersuchten Serien zeigt, daß die Überführung bei allen gleich

[1]) O. Oldenberg, Phys. Rev. **37**, 194, 1931.

aussieht und gleich schwach ist. Eine Ausnahme macht nur die Serie 4046. Bei ihr ist die Überführbarkeit stärker, wie man auf der Reproduktion sieht. Das Molekül schwingt stark ($n' = 19$) und ist durch diese Schwingung aufgelockert. Wir befinden uns bei dieser Serie schon nahe der Konvergenzstelle. Durch die Auflockerung ist der Wirkungsquerschnitt der Molekel vergrößert und dadurch die Stoßzahl bei gleichem Druck erhöht. Es werden also auch die überführenden Stöße häufiger, die Überführung besser, wie wir beobachten. Wenn diese Überlegung richtig ist, dann müssen in der mit weißem Licht angeregten Fluoreszenz die Banden durch Helium verschieden stark ausgelöscht werden. Fig. 3 zeigt uns, daß Banden, die von stark schwingenden Molekülen herrühren, wegen erhöhter Stoßzahl stärker ausgelöscht werden. Es ist der kurzwelligste Teil des Fluoreszenzbandenspektrums wiedergegeben, in a) ohne Helium, in b) mit 600 mm Heliumzusatz. Man sieht eine relative Schwächung vor allem der kurzwelligen Banden. Von den drei markierten Banden werden z. B. die beiden äußeren, die zu einem stärker schwingenden Molekül gehören, mehr geschwächt. Dieser Effekt der Stoßquerschnittsvergrößerung durch Schwingungsauflockerung wurde früher von G. Ramsauer[1]) bei der Jodfluoreszenzauslöschung durch O_2 gesucht und nicht gefunden. Da der Auslöschungsmechanismus von Fall zu Fall sehr verschieden ist, ist dies nicht verwunderlich. Das Jodmolekül wird von O_2 schon auf größere Entfernung ausgelöscht, während bei Tellur und Helium ein unmittelbarer Stoß erforderlich ist, worauf die vorhandene schwache Überführung hinweist.

Fig. 3.

Zum Schluß verwendete ich Tellur selbst als Zusatzgas, d. h. ich steigerte den Eigendruck auf einige Millimeter. Es zeigte sich keine Überführung und nur Auslöschung.

Zusammenfassend kann man von Tellur sagen: auslöschende und überführende Heliumstöße stehen in Konkurrenz miteinander; die auslöschenden überwiegen bei weitem. Daher bleibt die Überführung schwach und übersichtlich. Sowohl die Überführung als auch die Auslöschung wird stärker für stark schwingende Tellurmoleküle. Diese Tatsache wird gedeutet als eine Vergrößerung des Stoßquerschnitts durch Schwingungsauflockerung.

---

[1]) G. Ramsauer, ZS. f. Phys. **40**, 675, 1927.

Selen.

Selen und Schwefel wurden schon von Rompe auf Überführbarkeit untersucht. Der Vollständigkeit halber wiederholte ich diese Versuche und verband sie mit Auslöschungsmessung. Die von den Hg-Linien in Selen erregten Serien zeigten bei Heliumzusatz eine sehr schwache, bei langer Belichtung immerhin noch erkennbare Überführung. Sie ist schwächer als bei Tellur und im Aussehen ähnlich der Serie 4046 bei Tellur. Die Auslöschung ist, nach den erforderlichen Belichtungszeiten geschätzt, sehr stark. Die mit dem Kohlebogen weiß angeregte Fluoreszenz wurde auf relative Intensitätsveränderungen bei Heliumzusatz untersucht. Im Gegensatz zu Tellur war keine Intensitätsverschiebung zu beobachten. Da das Absorptionsvermögen des Selens und mithin auch die Fluoreszenz nicht in die Nähe der Konvergenzstelle reicht, kommen durch Schwingung stark aufgelockerte Moleküle nicht vor, und der bei Tellur beobachtete Effekt ist bei Selen nicht zu erwarten.

Schwefel.

a) Auslöschung. Schwefel zeigt im Gegensatz zu Tellur und Selen gute Überführbarkeit. Es war deshalb von Interesse, bei Schwefel die Auslöschung durch Helium zu photometrieren. Es geschah photographisch und es zeigte sich praktisch keine Auslöschung (s. Fig. 1). Selbst bei dem höchsten verwendeten Heliumzusatz von 325 mm war die Intensität noch nicht ganz auf die Hälfte gesunken. Die schwache noch beobachtete Auslöschung kann sehr wohl von geringer Verunreinigung des Heliums verursacht sein. Es ist auch möglich, daß die schwache Auslöschung von der Überführung in die Prädissoziationsbanden herrührt. Die nach dorthin überführten Moleküle werden nämlich nicht mehr strahlen, sondern dissoziieren.

b) Überführung. In Schwefel wurden außer den bekannten mit dem Hg-Bogen angeregten Serien zwei äußerst intensive Serien mit den Mg-Funkenlinien 2937 und 2929 Å angeregt ($n'' = 1$, $n' = 7$ für beide). Sie laufen bis weit ins Sichtbare. Der Mg-Funke wurde verwendet, um zu sehen, ob die sehr starken Linien 2803, 2798, 2796 und 2790 Å, die gerade an die Prädissoziationsgrenze fallen, noch Fluoreszenz anregen, was nicht der Fall ist. Die Resonanzserien des Schwefels sind, wie schon Rompe zeigte, durch Heliumzusatz gut überführbar. Die Überführung wird bei Steigerung des Fremdgasdruckes immer vollständiger, es kommen immer mehr neue Banden dazu, im Gegensatz zu Tellur. Schwefel verhält sich genau wie Jod, nur sind die erforderlichen Gasdrucke bei Schwefel etwa

zehnmal größer, was sich aus den verschiedenen Lebensdauern im angeregten Zustand verstehen läßt. Jod ist besonders langlebig (10^{-7} sec).

Recht merkwürdig ist es, daß nach Rompe[1]) die Serie, angeregt mit der Hg-Linie 3655 Å, eine Ausnahme bildet und nicht überführbar sein soll. Die Linie, die diese Serie anregt, wird absorbiert von stark schwingenden Molekülen ($n'' = 8$). Solche Moleküle sind bei der herrschenden Temperatur (600 bis 800° C) in relativ sehr geringer Konzentration vorhanden. Um trotzdem genügend Absorption und damit überhaupt beobachtbare Fluoreszenz dieser Serie zu bekommen, muß der Gesamtschwefeldruck hoch sein (einige Millimeter). Schwefel wirkt aber auf sich selbst auslöschend. Das bedeutet Verkürzung der mittleren Lebensdauer im erregten Zustand. Mit Steigerung des S_2-Druckes sinkt also die Überführbarkeit. Wie stark dieser Effekt ist, zeigt Fig. 4. In a) sehen wir die von der ganzen Hg-Lampe angeregten Serien durch 100 mm Heliumzusatz weitgehend ins Bandenspektrum überführt. Der S_2-Druck beträgt dabei 0,01 mm. In b) ist der Heliumdruck derselbe geblieben, nur der S_2-Druck wurde auf 20 mm erhöht. Die Banden verschwinden vollständig, und nur die Serien bleiben da. Es werden demnach alle Serien unüberführbar bei Erhöhung des S_2-Druckes, und die Unüberführbarkeit ist keine besondere Eigenschaft der Serie 3655.

Fig. 4.

Die Ergebnisse über Auslöschung und Überführbarkeit bei Tellur, Selen und Schwefel zusammenfassend kann man sagen: Moleküle, die stark ausgelöscht werden, wie Selen und Tellur, zeigen schlechte Überführbarkeit, Moleküle, die nicht oder schwach ausgelöscht werden, wie Schwefel und auch Jod in den sichtbaren Banden, lassen sich gut überführen. Kein Molekül zeigt eine besondere unerklärliche Beständigkeit seiner Rotation oder Schwingung gegenüber Stößen.

Erklärung der Auslöschung.

Woher kommt es, daß das eine Molekül durch Edelgasstöße ausgelöscht wird und das andere nicht? Bei den drei Elementen Tellur, Selen und Schwefel ist dieses verschiedene Verhalten um so merkwürdiger, weil es sich um den gleichen Elektronenterm handelt. Wenigstens bei Selen und Schwefel ist bekannt, daß die Banden durch einen $^3\Sigma \rightarrow {}^3\Sigma$-Übergang[2])

[1]) R. Rompe, ZS. f. Phys. **65**, 404, 1930.
[2]) T. E. Nevin, Nature, Juli 1930.

entstehen, was wahrscheinlich auch für Tellur gilt. Die richtige Deutung der Auslöschung ist in unserem Fall, wie schon oben gesagt, die: das angeregte Molekül verwendet beim Edelgasstoß seine Anregungsenergie, um in zwei normale Atome zu dissoziieren. Bei Tellur und Selen ist dies energetisch möglich, da die Dissoziationsarbeiten kleiner sind als die Anregungsenergien. Die Dissoziationsarbeiten berechnen sich aus den Bandenkonvergenzstellen nach Rosen[1]) durch Abziehen der Werte für die $^1D \rightarrow {}^3P$-Atomübergänge, die nach McLennan und Crawford[2]) bekannt sind. Die Dissoziationsarbeit für Tellur beträgt hiernach 1,9 Volt, für Selen 2,6 Volt. Die kleinstmögliche Anregungsenergie, die das Molekül im nullten Kernschwingungsquant des angeregten Zustandes besitzt, ist bei Tellur 2,7 Volt, bei Selen etwa 3,34 Volt. Beide Werte sind größer als die entsprechenden Dissoziationsarbeiten. Es ist also Dissoziation durch Stoß möglich, und beide Moleküle, Tellur und Selen, zeigen Auslöschung. Anders ist es bei Schwefel. Aus dem Einsetzen der Prädissoziation ist die Dissoziationsarbeit bekannt zu 4,45 Volt[3]). Die kleinste Anregungsenergie beträgt 3,98 Volt, und mit größerer Energie als 4,45 Volt läßt sich keine Fluoreszenz anregen. Die fluoreszierenden Schwefelmoleküle besitzen also alle eine kleinere Energie als die Dissoziationsarbeit und können durch Stoß nicht dissoziiert und ausgelöscht werden. Anschaulicher zeigen dieses verschiedene Verhalten der Moleküle ihre Potentialkurven.

Das Absorptionsvermögen der Moleküle wandert, wenn wir von Selen zu Tellur übergehen, immer näher an die Konvergenzstelle. Das bedeutet nach dem Franck-Condonschen Prinzip[4]), daß die Potentialkurven des angeregten Zustandes in der Reihenfolge S_2, Se_2, Te_2 nach außen rücken. Sie rücken gleichzeitig auch relativ nach oben. Diese Überlegung führt zu den drei Figuren. Bei Schwefel ist aus der Prädissoziation die Abstoßungskurve bekannt. Versucht man bei Selen und Tellur auch die Abstoßungskurve einzuzeichnen, so wird diese vermutlich die Anregungskurve gar nicht, oder nur ganz unten schneiden, wo im Spektrum keine Absorption genügender Stärke vorkommt. Das stimmt mit der Tatsache, daß bei Selen und Tellur keine Prädissoziation beobachtet wurde. Bei Schwefel ist Fluoreszenz nur möglich in dem unteren stark gezeichneten Teil der Potentialkurve, der unter dem Dissoziationsniveau liegt. Durch Stoß können diese an-

---

[1]) B. Rosen, ZS. f. Phys. **43**, 69, 1927.
[2]) J. C. McLennan, C. Crawford, Nature **124**, 874, 1929.
[3]) M. Naudé u. A. Christy, Phys. Rev. **37**, 490, 1931.
[4]) J. Franck, ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926; E. U. Condon, Phys. Rev. **32**, 858, 1928.

geregten Moleküle nicht dissoziieren, da die durch Stoß übertragene Energie zu gering ist. Wir erhalten durch Helium keine Auslöschung. Anders ist es bei Selen und Tellur. Hier kann durch Heliumstöße das Molekül leicht auf die Abstoßungskurve geworfen werden, wobei es dissoziiert und nicht mehr strahlt. Außerdem wird verständlich, warum Selen stärker ausgelöscht wird als Tellur. Bei Tellur ist energetisch der Abstand von der Abstoßungskurve größer als bei Selen, d. h. es muß mehr Elektronenenergie beim Stoß in Translationsenergie verwandelt werden, was den etwas schwereren Übergang und damit die schlechtere Auslöschung und die

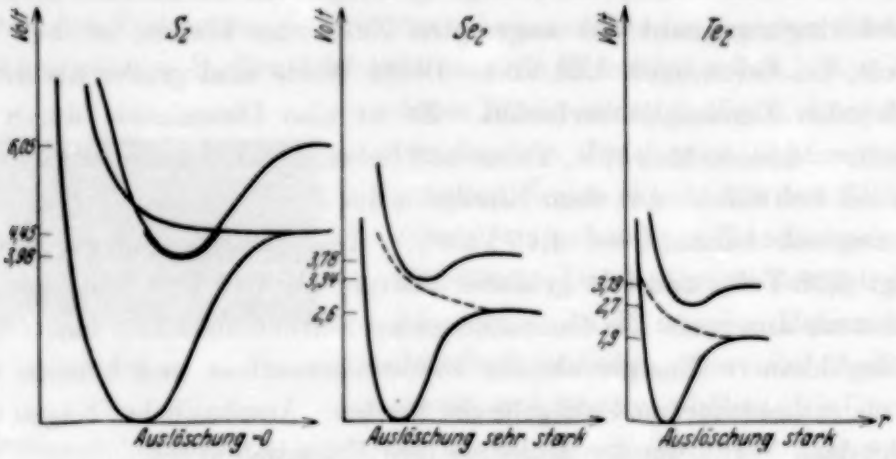


Fig. 5.

bessere Überführbarkeit erklären mag. Als allgemeine Regel ergibt sich hieraus: Moleküle mit größerer Anregungsenergie als die Dissoziationsarbeit werden durch Edelgasstoß leicht ausgelöscht; Moleküle mit kleinerer Anregungsenergie werden nicht ausgelöscht und gut überführt.

Dagegen erhebt sich sofort ein Einwand mit den sichtbaren Jodbanden. Die Anregungsenergie ist größer als die Dissoziationsarbeit[1]), und trotzdem herrscht nicht die Auslöschung, sondern die Überführung vor. Die Erklärung ist folgende: bei Jod ist der Übergang auf die Abstoßungskurve verboten. Es handelt sich um eine Interkombination ($^1\Sigma \rightarrow {}^3\Pi$)[2]). Bei Schwefel, Selen und Tellur ist das nicht so. Der Unterschied wird besonders dadurch klar, das Schwefel an der Überschneidungsstelle der Potentialkurven Prädissoziation zeigt, Jod dagegen nicht. Wie Turner[3]) gezeigt hat, macht sich bei Jod diese Überschneidungsstelle erst bei Hinzunahme eines starken Magnetfeldes in der Auslöschung bemerkbar. Nach einer

[1]) H. Kuhn, Naturwissenschaften **14**, 600, 1926.
[2]) R. S. Mulliken, ebenda **36**, 699, 1930.
[3]) L. A. Turner, ZS. f. Phys. **65**, 464, 1930.

neuen Arbeit von Turner[1]) wird diese Überschneidungsstelle auch durch verstärkte Auslöschung bei Argonzusatz beobachtbar. Man kann also in Jod erst durch starke Störungen, durch Magnetfeld oder Stöße eine Art Prädissoziation hervorbringen, die bei Schwefel schon von selbst da ist. Das zeigt deutlich, wieviel schwerer bei Jod der Übergang zur Abstoßungskurve erfolgt, wieviel schwerer daher die Auslöschung wird. Die Überführbarkeit ist also gut.

Zum Schluß wollen wir noch sehen, was bei Sauerstoff, dem ersten Element der Vertikalreihe O, S, Se, Te, zu erwarten wäre: Auslöschung oder Überführung? Die Dissoziationsarbeit beträgt 5,5 Volt, die Anregungsenergie ist größer und beträgt mehr als 6 Volt. Die Elektronenzustände sind die gleichen wie bei Schwefel. Wir müßten also vorwiegend Auslöschung erwarten und schlechte Überführung. Von Rasetti[2]) wurde einmal eine Dublettserie in O_2 beobachtet, angeregt von der Hg-Linie 1849 Å. Der O_2-Druck betrug dabei 1 Atm. Verwendung eines He-Zusatzdruckes zur Überführung ins Bandenspektrum wäre aus Gründen, die wir bei der S_2-Serie 3655 sahen, zwecklos. Bei Erniedrigung des O_2-Druckes auf 8 mm verschwand die Fluoreszenz und Rasetti schließt daraus: es handelt sich nicht um Fluoreszenz, sondern um eine Art Übergang zur Ramanstreuung. Dieser Schluß ist nicht berechtigt[3]). Es sei daher kurz einiges allgemein über Druck bei Fluoreszenz in Gasen gesagt. Die Fluoreszenzintensität hängt ab von der Menge des absorbierten Lichtes und von der Stärke der Selbstauslöschung. Die absorbierte Lichtmenge steigt, solange das Absorptionsvermögen gering ist, druckproportional (in Fig. 6 die Gerade *a*). Die Auslöschungskurve fällt bei steigendem Druck in Form einer Hyperbel ab (Fig. 6, Kurve *b*). Für die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit vom Druck erhält man Kurve *c*, indem man die Ordinaten von *a* und *b* multipliziert. Die Fluoreszenzintensität steigt also mit dem Druck an und nähert sich einem konstanten Wert. Erst bei Drucken, bei denen die Absorption so groß wird, daß der erregende Strahl wesentlich geschwächt wird auf seinem Weg durchs Gas, wird die Fluoreszenz wieder schwächer. Ist das

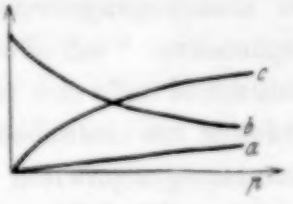


Fig. 6.

[1]) L. A. Turner, Phys. Rev. **38**, 574, 1931.
[2]) F. Rasetti, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 411, 1929.
[3]) Änderung der Schwingung um mehr als ein Quant kommt beim Ramaneffekt praktisch nicht vor. Siehe J. H. Van Vleck, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 754, 1929.

Absorptionsvermögen eines Gases sehr gering, so wird diese Schwächung erst bei sehr hohen Drucken eintreten. Sauerstoff absorbiert sehr schwach die Linie 1849 Å, und die Fluoreszenz wird bei Atmosphärendruck noch ihre volle Intensität besitzen, während sie bei einem Druck von 8 mm schon sehr schwach ist. Rasettis Sauerstoffserie ist sicher eine normale Fluoreszenz und kein Ramaneffekt. Wenn man sie auf Überführung ins Bandenspektrum durch Heliumstöße untersuchen könnte, so müßte sie sich nach unseren Überlegungen als unüberführbar erweisen.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Franck, fühle ich mich für seine außerordentliche Freundlichkeit, mit der er meine Arbeit unterstützte und leitete, zu herzlichem Dank verpflichtet. Auch seinen Herren Assistenten möchte ich meinen Dank aussprechen für manchen guten Rat. Herrn v. Hippel danke ich für die freundliche Überlassung seiner Hochdruckquecksilberlampe.

Bemerkung zu einer Arbeit von Kneser über Schallgeschwindigkeit in CO_2.

Von **Oskar Heil** in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. Juli 1931.)

In der voranstehenden Arbeit „Auslöschung und Überführung von Resonanzserienspektren ins Bandenspektrum" ergab sich, daß Moleküle ihre Rotation und Schwingung bei Zusammenstößen nicht besonders schwer ändern. Scheinbar im Widerspruch hierzu steht das Ergebnis einer neueren Arbeit von Kneser über eine Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in Kohlensäure[1]).

Bei einer Steigerung der Frequenz über 10^5 Hertz wächst die Schallgeschwindigkeit in CO_2 von 258,5 auf 268,2 $m \cdot sec^{-1}$. Das entspricht einer Veränderung von C_p/C_v dem Verhältnis der spezifischen Wärme von 1,3 zu 1,4. Kneser deutet es dahin, daß der Anteil der spezifischen Wärme, der auf den Freiheitsgrad der Schwingung kommt, ausfällt. Die Schwingung der Moleküle setzt sich nicht mehr schnell genug ins Gleichgewicht. Kneser errechnet daraus die mittlere Lebensdauer eines Schwingungsquants zu $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ sec. Aus Ultrarotspektren kennt man die Größe des Schwingungsquants, und man weiß, daß sich bei Zimmertemperatur von allen Molekülen 4% im ersten Schwingungszustand befinden. Das bedeutet: ein Molekül ist im Verlauf einer Sekunde $4 \cdot 10^{-2}$ sec im ersten Schwingungszustand. Da die mittlere Lebensdauer 10^{-5} beträgt, wird das Molekül in einer Sekunde $4 \cdot 10^{-2} \cdot 10^5 = 4 \cdot 10^3$ mal in den angeregten Zustand gestoßen. Die Stoßzahl in einer Sekunde beträgt für CO_2 bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck 10^{10}. Demnach ist etwa nur jeder 10^6te Stoß wirksam, oder besser gesagt: es vergehen eine Million Stöße, ehe sich einmal Translationsenergie in Schwingungsenergie verwandelt. Dieses Ergebnis scheint unverständlich und nicht mit unseren spektroskopischen Ergebnissen vereinbar.

Dieser Widerspruch erklärt sich recht leicht, wenn man den einzelnen Stoß näher betrachtet und nach Oldenberg[2]) die Gültigkeit des Impulssatzes berücksichtigt. Das CO_2-Molekül ist, wie wir durch Eucken[3])

[1]) H. O. Kneser, Marburger Sitzungsberichte 1931 und Phys. ZS. **32**, 179, 1931.

[2]) O. Oldenberg, Phys. Rev. **37**, 194, 1931.

[3]) A. Eucken, ZS. f. Phys. **37**, 714, 1926.

wissen, gerade gebaut, d. h. Kohlenstoff- und Sauerstoffatome liegen auf einer Geraden. Die bei Zimmertemperatur wegen der Kleinheit des Quants einzig in Frage kommende Schwingung ist die Querschwingung, in der die beiden O-Atome und das C-Atom senkrecht zu ihrer Verbindungslinie schwingen. Wir untersuchen nun unter der Annahme, daß die Atome elastisch sehr harte Kugeln sind und die klassische Mechanik gilt, den günstigsten Stoß für die Anregung dieser Schwingung. Es ist offenbar der in Fig. 1 dargestellte Stoß, bei dem das stoßende Molekül in Richtung der Kernverbindungslinie, in der es starr ist, senkrecht gegen das C-Atom des zweiten Moleküls prallt. Die Gesamtenergieübertragung ist bei momentanem Stoß $^3/_4$, da das Massenverhältnis von CO_2 zu dem gestoßenen C-Atom, das im Moment des Stoßes als frei gelten kann, etwa 3 : 1 ist. Die übertragene Energie ist noch zu $^1/_3$ Translation des gestoßenen Moleküls, so daß im ganzen nur $^1/_2$ der Stoßenergie in Schwingung übertragen wird. Der Stoß erfolgt in Wirklichkeit nicht momentan, wie wir annahmen, sondern wegen des allmählich steigenden Anlaufpotentials der Moleküle wird die Stoßdauer mit der Schwingdauer vergleichbar[1]). Dann geht beim Stoß noch weniger Energie in Schwingung und mehr in Translation über. Wir behaupten sicher nicht zu viel, wenn wir für unsere Abschätzung annehmen, daß im Durchschnitt nur $^1/_4$ der Translationsenergie beim Stoß in Schwingung verwandelt werden kann. Um ein Schwingungsquant in CO_2 anzuregen, muß das stoßende Molekül demnach eine etwa viermal so große Translationsenergie haben. Das fragliche Quant in CO_2 beträgt $1{,}3 \cdot 10^{-13}$ Erg. Eine viermal so große Translationsenergie überschreitet bei Zimmertemperatur nur etwa jedes 10^6te CO_2-Molekül. Also nur jedes 10^6te Molekül und damit nur jeder 10^6te Stoß ist überhaupt imstande, die Schwingungsenergie zu ändern. Das ist, wie wir oben sahen, dasselbe, was Knesers Experiment behauptet. Diese rohe Abschätzung soll uns nur zeigen, daß wir zwanglos auf die richtige Größenordnung kommen.

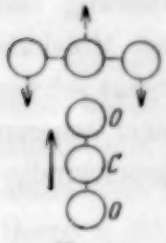


Fig. 1.

Das Wesentlichste dieser Überlegung ist, zu zeigen, daß es sich bei CO_2 nicht um eine besondere Unempfindlichkeit des Moleküls gegen Stöße handelt, sondern daß die beobachtete Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung mehr in der zufälligen Größe des Schwingungsquants und in der Höhe der Temperatur, d. h. in der gerade herrschenden Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung begründet ist. Die Gleichgewichtseinstellung

[1]) Ähnliche Überlegungen bei C. Zener, Phys. Rev. **37**, 556, 1931.

des Schwingungsfreiheitsgrades erfolgt nämlich vermittelst der ganz schnellen Moleküle, die relativ selten sind. Die Zahl dieser Moleküle ist stark temperaturabhängig. Demnach müßte man erwarten, daß bei Temperatursteigerung die Sprungstelle der Schallgeschwindigkeit sich nach höheren Frequenzen, bei Temperaturerniedrigung sich nach niederen Frequenzen verschieben sollte. Außerdem wird man denselben Effekt der Schalldispersion bei allen den Gasen und den Temperaturen erwarten müssen, bei denen die spezifische Wärme gerade durch das Auftauen eines Schwingungsquants gewachsen ist. Bei Zimmertemperatur wären dies in der Hauptsache dreiatomare Gase mit Schwingungsquanten von etwa 0,08 Volt.

Herrn Prof. J. Franck danke ich herzlichst für die Diskussion dieser Frage.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität, November 1931.

Das Absorptionsspektrum des Jodbromids im sichtbaren Spektralgebiet.

Von **H. Cordes** in Frankfurt a. M.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Dezember 1931.)

Das Absorptionsspektrum des JBr wird im Wellenlängenbereich von 6500 bis 4000 Å untersucht. Die Bandkanten werden ausgemessen und in zwei Serienschemata eingeordnet. Die Intensitätsmaxima der sich an die Konvergenzgrenzen der beiden Bandensysteme anschließenden Absorptionskontinua liegen bei etwa 4050 und 4950 Å. Die Dissoziationsenergie des JBr beträgt 1,80 ± 0,03 Volt (41,4 ± 0,7 kcal). Die beobachtete Konvergenzgrenze der sichtbaren JCl-Banden wird der JBr-Banden-Konvergenzstelle analog gedeutet: Die Dissoziationswärme des JCl ist 2,043 ± 0,001 Volt (47,12 ± 0,02 kcal) (nach E. D. Wilson, siehe S. 41). Es wird versucht, an Hand des vorliegenden Materials über das Molekülschema die Fluoreszenzbeobachtungen am JBr-Dampf zu deuten.

Von den Spektren der gemischten Halogenmoleküle im Gebiet des sichtbaren Spektralbereichs ist bislang nur das Absorptionsspektrum des JCl bekannt. Es zeigt zwischen 6837 und 5744 Å ein Bandenspektrum, an das sich nach der kurzwelligen Seite ein Kontinuum mit einem Intensitätsmaximum bei 4700 Å anschließt[1]). Die Bestimmung der Isotopieverschiebung der den beiden Molekülen JCl^{35} und JCl^{37} entsprechenden Bandkanten führt zu einer absoluten Numerierung der Schwingungsterme des normalen und angeregten Molekülniveaus[2]). In der Nähe der Bandenkonvergenzstelle dieses Systems liegen einige weitere Absorptionsbanden, die einem zweiten angeregten Molekülzustand zugeordnet werden[3]). Bei 5730 Å werden die Banden dieses Systems diffus. Entsprechend der Energie der langwelligen Grenzwellenlänge des Diffuswerdens ist diese Erscheinung als Prädissoziation in einen wahrscheinlich instabilen Molekülzustand zu deuten[3]) [4]). Das zu diesem zweiten Bandensystem gehörende Absorptionskontinuum zeigt ein Intensitätsmaximum zwischen 2300 und 2500 Å[5]). Entsprechend der geringen Anregungsenergie des metastabilen Cl-Atoms [$2\,^2P_{1/2} - 2\,^2P_{3/2} = 0{,}104$ Volt[6])] ist eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Konvergenzstelle des ersten Bandensystems durch Vergleich

---

[1]) G. E. Gibson u. H. C. Ramsperger, Phys. Rev. **30**, 598, 1927.

[2]) G. E. Gibson, ZS. f. Phys. **50**, 692, 1928; J. Patkowski u. W. E. Curtis, Trans. Farad. Soc. **25**, 725, 1929.

[3]) G. E. Gibson u. O. K. Rice, Nature **123**, 347, 1929.

[4]) G. Herzberg, Ergebn. d. exakt. Naturw. Bd. X, S. 272, 1931.

[5]) H. Cordes u. H. Sponer, ZS. f. Phys. **63**, 334, 1930.

[6]) L. A. Turner, Phys. Rev. **27**, 397, 1926.

mit thermochemischen Messungen nicht möglich. Neben einer Dissoziation des Moleküls an der Konvergenzgrenze in ein normales J- und ein metastabiles angeregtes Cl-Atom ist ebenso die Trennung in zwei normale Atome mit der Theorie im Einklang[1]). Demgemäß schwankt die Angabe der Dissoziationswärme des JCl um den Betrag der Anregungsenergie des Cl-Atoms.

Die diesen Bandensystemen des JCl entsprechenden Absorptionsspektren sind im JBr bisher nicht untersucht. Im langwelligen Teil des sichtbaren Spektralgebiets und im beginnenden Infrarot tritt ein Bandensystem zwischen 6850 und 8060 Å auf[2]). In Analogie zu entsprechenden im Br_2- und J_2-Dampf aufgefundenen Bandensystemen[3]) kommt es durch Übergänge vom Grundzustand des Moleküls in eine zu der gleichen Grenze ($2\,^2P_{3/2}$, $2\,^2P_{3/2}$) gehende energetisch höhere Potentialkurve zustande. Die Extrapolation der Konvergenzstelle dieser Banden ergibt für die Dissoziationsenergie des JBr einen Wert von $1{,}801 \pm 0{,}007$ Volt ($41{,}42 \pm 0{,}16$ kcal)[2]). Hiervon unabhängig ließ sich vorher eine Abschätzung der Dissoziationswärme unter Benutzung der aus Fluoreszenzuntersuchungen[4]) ermittelten Moleküldaten vornehmen[5]). Eine dem Kontinuum des JCl bei 2400 Å entsprechende Absorption des JBr im langwelligen Ultraviolett wurde nicht gefunden[5]). Über eine Untersuchung des Absorptionsspektrums des JBr im Sichtbaren sei im folgenden berichtet.

Apparatur und Methode. Als Lichtquelle diente eine hochkerzige Metallfadenlampe bzw. eine Wolframpunktlampe, als Spektrograph der Steinheil-(3)-Prismen-Glasspektrograph, ein kleiner Quarzspektrograph von Fues und ein 1 m-Konkavgitter im Göttinger II. Physikalischen Institut. Die Dispersion des Steinheilspektrographen betrug bei 6250 Å 38 Å/mm und bei 5500 Å 23 Å/mm; das Gitter wurde in zweiter Ordnung benutzt bei einer Dispersion von 8,3 Å/mm. Als Normalen dienten Eisenbogenlinien. Das Absorptionsgefäß war ein 150 cm langes Glasrohr mit seitlichem Ansatzrohr zur Aufnahme des JBr. Die Einstellung des Dampfdruckes bei verschiedener Temperatur des Ansatzrohres gestattete eine Änderung des JBr-Druckes im Absorptionsrohr. Das bei der Untersuchung verwandte JBr wurde von E. Merck, Darmstadt, bezogen. Die verwandten photomechanischen und panchromatischen Platten waren eigens für diese Unter-

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **37**, 1412, 1931.
[2]) R. M. Badger u. D. M. Yost, ebenda **37**, 1548, 1931.
[3]) W. G. Brown, ebenda **38**, 1179, 1187, 1931.
[4]) F. G. Loomis u. A. J. Allen, ebenda **33**, 639, 1929.
[5]) H. Cordes u. H. Sponer, l. c.

suchung in dem wissenschaftlichen Zentrallaboratorium der Agfa hergestellt[1]).

Die Untersuchung des Absorptionsspektrums des JBr wird sehr erschwert durch das starke Auftreten der Jodbanden. Bezogen auf gleiche Molekülzahl nimmt die Stärke der Bandenabsorption vom Jod zum Brom erheblich ab. Es wurde daher mit Erfolg versucht, durch Zusatz von Brom zum Jodbromid das Auftreten der Jodbanden zu unterdrücken. Bei höheren Drucken treten dabei einige der weit weniger störenden Brombanden in Erscheinung. Die Untersuchung geschah zwischen einem Temperaturbereich des Ansatzrohres von -30^0 C bis $+20^0$ C[2]). Das Absorptionsrohr selbst befand sich stets auf Zimmertemperatur.

Die Feinstruktur der Banden waren in den Aufnahmen zum Teil aufgelöst, ausgemessen wurden jeweils jedoch nur die Bandkanten. Diese sind im JBr nur wenig scharf ausgeprägt und bei größerer Dispersion teilweise nicht mehr erkennbar: die sich überlappenden Banden lösen sich in unübersichtlich angeordnete Liniengruppen auf. Dementsprechend ist der mögliche Fehler bei der Wellenlängenbestimmung in den einzelnen Teilen des Spektrums verschieden groß. Die obere Fehlergrenze beträgt etwa 2 Å.

Ergebnisse. Von kleinen Drucken beginnend, entwickelt sich mit zunehmendem Dampfdruck des JBr ein kontinuierliches Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei 4950 Å. Die ersten deutlichen Anzeichen für die kontinuierliche Absorption zeigen sich bei einer Temperatur des Ansatzrohres von -18^0 C. Wenig höher bei -14^0 C bemerkt man auf der kurzwelligen Seite ein zweites Kontinuum, dessen Maximum bei etwa 4050 Å liegt. Bei wachsendem Dampfdruck des JBr gehen beide Maxima ineinander über. Bei einer Temperatur des Ansatzrohres von 18^0 C reicht das Absorptionsgebiet, das aus der Verschmelzung der beiden Kontinua und durch zusätzliche Absorption des sich mit dem JBr im Gleichgewicht[3]) befindlichen Br_2- und J_2-Dampfes entsteht, von etwa 5700 bis 3800 Å. Der Lage der Maxima bei kleinem Dampfdruck des JBr entsprechend muß man annehmen, daß beide Kontinua dem JBr-Molekül zuzuordnen sind.

[1]) Für das große Entgegenkommen bei der Auswahl des Plattenmaterials und für die kostenlose Überlassung der Platten bin ich der Agfa zu großem Dank verpflichtet.

[2]) Dampfdruckmessungen am JBr liegen nicht vor. Da nur unsichere Schätzungen möglich sind, möchten wir uns mit der Temperaturangabe begnügen.

[3]) I. McMorris u. D. M. Yost, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 2625, 1931, ermitteln aus Gleichgewichtsmessungen den Dissoziationsgrad des gasförmigen JBr in J_2 und Br_2 zu 8,9% bei 298^0 K.

Das Maximum der kontinuierlichen Absorption des Br_2 liegt bei 4200 Å[1]), das des J_2 bei 4600 Å[2]). Bei gleicher Molekülzahl erstreckt sich das kurzwellige Kontinuum stets über einen größeren Frequenzbereich als das langwellige. Bei dem einer Temperatur von — 14° C entsprechenden Dampfdruck des JBr tritt weiter ein Bandenzug auf, der von 5500 bis 6300 Å bei höheren Temperaturen reicht. Bei den höchsten verwandten Drucken ($t = 20°$ C) zeigt sich die Entwicklung des ultraroten Bandensystems zwischen 6850 und 8060 Å. Neben den JBr-Banden treten bei einem Gemisch von JBr und zugesetztem Br_2 als Bodenkörper wenigstens bei höheren Dampfdrucken einige Br_2- und J_2-Banden auf, die als solche auf Grund der Messungen von Kuhn[3]) und von Mecke[4]) identifiziert werden konnten. Tabelle 1 gibt ein Verzeichnis der Wellenlängen und auf Vakuum reduzierten Wellenzahlen der ausgemessenen Kanten des Spektrums wieder.

Die Wellenzahlen der Bandkanten wurden in zwei Schemata angeordnet, die Tabelle 2 und 3 zeigen. Die Numerierung der Schwingungszahlen der angeregten Zustände ist beidemal willkürlich, da die 0,0-Banden unbekannt sind. Man entnimmt aus der Darstellung der Kantenschemata, daß es sich bei den beobachteten Banden beidemal um Übergänge vom Grundzustand des JBr aus in höher angeregte Zustände handelt. Die Absorption führt zu Molekülzuständen mit starker Lockerung der Bindung. Das Grundschwingungsquant des JBr ergibt sich in befriedigender Übereinstimmung mit früheren Messungen[5]) zu 268 cm^{-1}. Das größte beobachtete Schwingungsquant der angeregten Zustände ist in beiden Fällen von der Größe 68 cm^{-1}. Es scheint sicher zu sein, daß es sich bei den beobachteten Banden um zwei Systeme handelt, von denen das eine (Tabelle 2) dem im JCl gefundenen Bandenzug analog ist, während vom zweiten (Tabelle 3) im JCl nur einige wenige Banden gefunden wurden. Eine Extrapolation der Konvergenzgrenze der Banden der ersten Systems führt zu einem Wert von $2{,}26 \pm 0{,}03$ Volt. Die Dissoziationsenergie des JBr beträgt etwa 1,8 Volt, so daß als Dissoziationsprodukte des entsprechenden angeregten Molekülniveaus ein Br-Atom im $2\,^2P_{1/2}$- und ein J-Atom im $2\,^2P_{3/2}$-Zustand in

[1]) G. Ribaud, Ann. de phys. **12**, 107, 1919.

[2]) K. Vogt u. J. Koenigsberger, ZS. f. Phys. **13**, 292, 1923. Daß es sich bei dem einen der beiden beobachteten Kontinua um die den ultraroten Banden entsprechende kontinuierliche Absorption handelt, ist unwahrscheinlich, weil das System von Badger und Yost erst bei sehr viel höherem Druck auftritt.

[3]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926.

[4]) R. Mecke, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1923.

[5]) F. W. Loomis u. A. J. Allen, l. c.; H. Cordes u. H. Sponer, l. c.; R. M. Badger u. D. M. Yost, l. c.

Frage kommen. Aus der Konvergenzgrenze der Banden berechnet man bei einem Wert der Anregungsenergie des Br-Atoms von 0,454 Volt[1]) als Dissoziationsarbeit des J Br im Grundzustand einen Betrag von $1{,}80 \pm 0{,}03$ Volt. Das sich an die Konvergenzgrenze der Banden des ersten Systems anschließende Kontinuum hat sein Maximum bei 4950 Å, von der zugehörigen Konvergenzstelle 0,23 Volt entfernt. Es tritt gegenüber dem Kontinuum bei 4050 Å bei niederen J Br-Drucken auf, ebenso wie auch die Banden des ersten Systems bei tieferen Temperaturen des Ansatzrohres erscheinen, als die Banden des zweiten Systems.

Eine Extrapolation der Konvergenzgrenze der Bandkanten des zweiten Systems führt zu recht unsicheren Werten, weil sich einmal aus dem Kantenschema nur wenige Schwingungsquanten des angeregten Zustandes mit einiger Sicherheit entnehmen lassen, und zum anderen die Wellenlängenmessungen gerade im Gebiet dieser Banden wegen der starken Überlappung nur wenig genau sind. Sicher läßt sich jedoch erkennen, daß das Schwingungsquant des angeregten Zustandes dieses zweiten Systems nur eine geringe

Tabelle 1.

λ	ν_{vac}	λ	ν_{vac}	λ	ν_{vac}	λ	ν_{vac}
6342,7*[2])	15 762	6006,3	16 645	5844,9*	17 104	5672,1	17 625
6278,0*	924	5998,4	667	37,4	126	64,7	648
63,0	962	92,3	683	36,0	130	62,7	655
35,4	16 033	81,3	714	30,6	146	58,8	667
17,0	080	79,6	719	16,4	188	54,7	680
06,4	108	68,9	749	14,1	195	51,9	688
6192,6*	144	67,4	753	11,4	203	38,9	729
88,1	156	61,0	771	06,0	219	25,5	771
74,9	190	56,0*	785	00,1	236	16,3	800
64,4	218	48,6	806	5798,1	242	07,2	829
60,0	229	40,7	828	82,3	289	5594,8	869
49,1	258	32,3	852	78,7	300	86,8*	894
39,4	284	27,4	866	66,0	338	79,1	919
35,0	295	22,7	880	59,4	358	70,8*	946
18,8*	339	17,3	895	52,7	378	65,8	962
09,9	362	10,6	914	45,1	401	58,3	987
03,6	379	05,7	928	41,3	413	55,0*	997
6088,6	420	5898,5	949	26,0	459	47,3*	18 022
70,5*	469	87,6	980	10,7	506	45,6	027
63,0	489	83,8*	991	08,4	513	33,9	065
42,9	544	79,9	17 002	01,0	536	24,2	097
30,8	577	69,2	033	5694,2	557	15,3	126
21,7	602	56,6	070	90,2	569	07,9	151
13,6	624	49,2	092	78,5	605		

[1]) L. A. Turner, l. c.

[2]) Die mit Sternchen versehenen Wellenlängen geben die Lage der durchweg wenig intensiven Bandkanten wieder, die nicht einzuordnen sind und dem Br_2- und J_2-Molekül angehören.

Tabelle 2.

v'	$v''=0$	1	2	3	4	5	
0 [1])			16 852	16 577			65
1			914	645	16 379		67
2	17 506	17 236	980	714		16 190	61
3	569	300	17 033	771		258	59
4	625	358	092	828	577		53
5	680	413	146	880	624		47
6	729	459	195	928	667		47
7	771	506	242	980	714		51
8	829	557	289	17 033			44
9	869	605	338	070	802		47
10	919	648	378	126			39
11	962	688	413				33
12	987	729					38
13	18 027						37
14	065	800					32
15	097						29
16	126						25
17	151						
	268	266	264	261	257		

Tabelle 3.

v'	$v''=0$	1	2	3	4	5	
0 [1])		16 683					70
1		753	16 489	16 229	15 962		69
2			557	295	16 033		70
3		895	624	362	108		55
4	17 219	949	683	420	156		61
5		17 002	746	489	218		62
6	338	070	806	544	284		59
7	401	130	866	602	338	16 080	59
8	459	188	928				55
9	513	243	980	719			56
10	569	300					57
11	625	358					55
12	680	413					
13							2×61
14		536					
15							2×59
16		655					
	269	264	263	262	258		

Abnahme mit wachsender Schwingungsquantenzahl zeigt. Man wird deshalb als Dissoziationsprodukte dieses Zustandes ein normales Bromatom und ein Jodatom im $2\,^2P_{1/2}$-Zustand annehmen. Die dieser Deutung entsprechende Konvergenzstelle sollte man bei 4507 Å erwarten. Das Maximum

[1]) Die Numerierung der Schwingungsquanten des angeregten Molekülniveaus ist willkürlich.

des Kontinuums, das sich an die Konvergenzstelle anschließt, liegt 0,31 Volt entfernt bei 4050 Å. Aus dem Erscheinen sowohl der Banden als auch des Kontinuums des zweiten Systems erst bei höheren JBr-Drucken, verglichen mit den Drucken, bei denen das erste System auftritt, folgt, daß auf gleiche Molekülzahl bezogen die Absorption in die Potentialkurve des zweiten angeregten Zustandes weniger wahrscheinlich ist als in die des ersten.

Die Übereinstimmung der spektroskopisch bestimmten Wärmetönungen am JCl und JBr mit thermochemischen Messungen und Gleichgewichtsdaten ist befriedigend. Aus der Dissoziationsenergie des J_2 (1,585 $\pm$ 0,001 Volt)[1], des Br_2 (1,961 $\pm$ 0,008 Volt)[2] und des JBr (1,80 $\pm$ 0,03 Volt) läßt sich die Wärmetönung der Umsetzung $Br_2 + J_2 = 2\,JBr$ berechnen zu 0,05 $\pm$ 0,035 Volt (1,15 $\pm$ 0,8 kcal). Aus neueren Messungen des Gleichgewichts zwischen festem Cupri- und Cupro-Bromid und gasförmigem J_2 und JBr[3] erhält man für die gleiche Reaktion eine Wärmetönung bei 298° K von 0,11 Volt (2,54 kcal)[4]. Die entsprechende Rechnung ergibt für JCl als Wärmetönung aus spektroskopischen Daten (D_{Cl_2} = 2,466 $\pm$ 0,008 Volt)[5] für die Reaktion $J_2 + Cl_2 = 2\,JCl$ einen Wert von 0,043 $\pm$ 0,006 Volt (0,99 $\pm$ 0,14 kcal) gegenüber 3,6 kcal aus thermochemischen Daten[6].

Vergleich der Spektren des JCl *und* JBr. Ein Vergleich des Absorptionsspektrums des JCl mit den Ergebnissen der vorstehenden Versuche des JBr-Spektrums ergibt folgendes: Das JCl zeigt im Sichtbaren neben einem Bandenzug mit beobachteter Konvergenzgrenze und anschließendem Kontinuum einige weitere Banden, die man zusammen mit einem zweiten im Ultraviolett gefundenen kontinuierlichen Absorptionsgebiet einem weiteren Elektronensprung zuordnen kann. Ganz analog werden im JBr zwei Bandenzüge und entsprechend zwei kontinuierliche Absorptionsgebiete gefunden. Auch im Vakuumultraviolett zeigen die Spektren des JCl und JBr eine weitgehende Übereinstimmung. Das berechtigt zu dem Schluß, daß man entsprechende Bandensysteme in den Spektren der beiden Moleküle in der gleichen Weise deuten darf. Damit wird die Frage nach dem Dissoziationsprozeß, welcher der beobachteten Konvergenzgrenze der sichtbaren JCl-Banden entspricht, dahin entschieden, daß als Disso-

---

[1]) W. G. Brown, Phys. Rev. **38**, 709, 1931.
[2]) H. Kuhn, l. c.
[3]) J. McMorris u. D. M. Yost, l. c.
[4]) R. M. Badger u. D. M. Yost, l. c.
[5]) H. Sponer, Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl., II. Ergänzungsband, S. 1615.
[6]) G. E. Gibson u. H. C. Ramsperger, l. c.

ziationsprodukte ein normales J-Atom und ein metastabiles Cl-Atom auftreten. Aus dieser Deutung der JCl-Banden folgt als Dissoziationsarbeit des JCl der Wert 2,043 ± 0,001 Volt (47,12 ± 0,02 kcal)[1]). Die in der Nähe der Konvergenzstelle gefundenen Banden und das Absorptionskontinuum bei 2400 Å werden einem Molekülniveau zugeordnet, das an der Grenze in ein normales Cl- und ein metastabiles J-Atom zerfällt. Die Konvergenzgrenze dieses Systems sollte man bei 4140 Å erwarten[2]). Da das Maximum des Kontinuums dieses Systems 1740 Å von der Konvergenzgrenze der Banden entfernt liegt, ist es verständlich, daß man von den Banden dieses Systems nur einige wenige beobachtet. Die Lichtabsorption in diesen Molekülzustand führt vorzugsweise zur Dissoziation in einem Elementarakt, wobei ein Betrag von etwa 2 Volt für die kinetische Energie der Dissoziationspartner zur Verfügung steht. Hinzu kommt ferner, daß in diesem Bandensystem bei 5730 Å Prädissoziation einsetzt, so daß einige weitere Banden, die man vielleicht auf Grund des obigen Befundes noch erwarten dürfte, aus diesem zusätzlichen Grunde ausfallen. Im Gegensatz hierzu liegt das Kontinuum des entsprechenden Systems im JBr mit seinem Maximum nur 450 Å (0,31 Volt) von der Konvergenzgrenze entfernt, so daß die größere Wahrscheinlichkeit der Absorption in diskrete Zustände dieses Molekülniveaus zur Beobachtung eines längeren Bandenzuges geführt hat.

Deutung der Fluoreszenzuntersuchungen am JBr-*Dampf.* Bei Bestrahlung des JBr-Dampfes bei kleinen Drucken mit dem Licht der Quecksilberresonanzlinie 1849,6 Å beobachten Loomis und Allen[3]) eine ultraviolette Bandenfluoreszenz. Die jeweilige stärkste Linie am kurzwelligen Ende des aus einer Serie dichter Liniengruppen bestehenden Resonanzlinienzuges wird durch einen Ausdruck von der Form $\nu = 54048 - 276{,}2\,n + 1{,}28\,n^2$ wiedergegeben. Im Gebiet längerer Wellen wird die Linienstruktur sehr kompliziert, doch lassen sich die ungeraden Terme bis $n = 43$ verfolgen. Bei 2500 Å hört die Linienstruktur auf, und es erstreckt sich bis 3700 Å eine Anzahl diffuser kopfloser Banden. Zum Verständnis dieser Beobachtung sind in Fig. 1 die Potentialkurven der bekannten Molekülniveaus des JBr gezeichnet. Die Form und Lage der Potentialkurve n des Grundzustandes ist ziemlich gut bekannt, weniger genau ist die auf Grund der Messungen des ultraroten Spektrums von Badger und Yost[4]) gezeichnete Potentialkurve a, die einem Molekülzustand entspricht, der

---

[1]) E. D. Wilson, Phys. Rev. **32**, 611, 1928.
[2]) H. Cordes u. H. Sponer, l. c.
[3]) F. G. Loomis u. A. J. Allen, l. c.
[4]) R. M. Badger u. D. M. Yost, l. c.

bei adiabatischer Verstärkung der Schwingung gleichfalls in zwei normale Atome dissoziiert. Insbesondere ist die Frequenz der 0,0-Bande dieses Systems unbekannt, so daß die Potentialmulde allenfalls noch tiefer und der Kernabstand in der Ruhelage kleiner wird. Als nächst höhere Zustände sind die den beiden Systemen der vorliegenden Arbeit entsprechenden Molekülniveaus a' und a'' eingezeichnet. Die Potentialmulde wird auch in diesen beiden Fällen noch ausgeprägter sein, da die entsprechenden 0,0-Banden auch hier unbekannt sind. Die beiden Potentialkurven sind bezüglich ihres Kernabstandes so gelegt, daß die Lage der Intensitätsmaxima der kontinuierlichen Absorption nach dem Franck-Condonschen Prinzip verständlich ist. Die Notwendigkeit dieser willkürlichen Verlagerung deutet darauf hin, daß die 0,0-Banden langwelliger sein werden, als es die Bandkantenschemata in der Form der Tabelle 2 und 3 erkennen lassen. Die vier weiteren Potentialkurven b, b', b'', b''' sind die energetisch nächst höheren aus der Untersuchung des Absorptionsspektrums des J Br im Vakuum ultraviolett bekannten Zustände des Moleküls[1]). Für sie wurde ein Zerfall in ein normales Br-Atom und ein J-Atom im ^4P-Zustand angenommen. Die unteren beiden dieser vier Potentialkurven sind hinreichend bekannt. Insbesondere kennt man des etwa gleichen Kernabstandes wie im Normalzustand wegen die 0,0-Bande für diese Zustände und damit die Tiefe der Potentialmulde. Bei Absorption der Wellenlänge 1849,6 Å (54048 cm^{-1}) gelangt das J Br-Molekül vom Grundzustand aus in ein Schwingungsniveau der Potentialkurve b. Entsprechend den Übergängen von hier aus in den Grundzustand n beobachtet man einen Resonanzbandenzug, und die Größe des Grundschwingungsquants

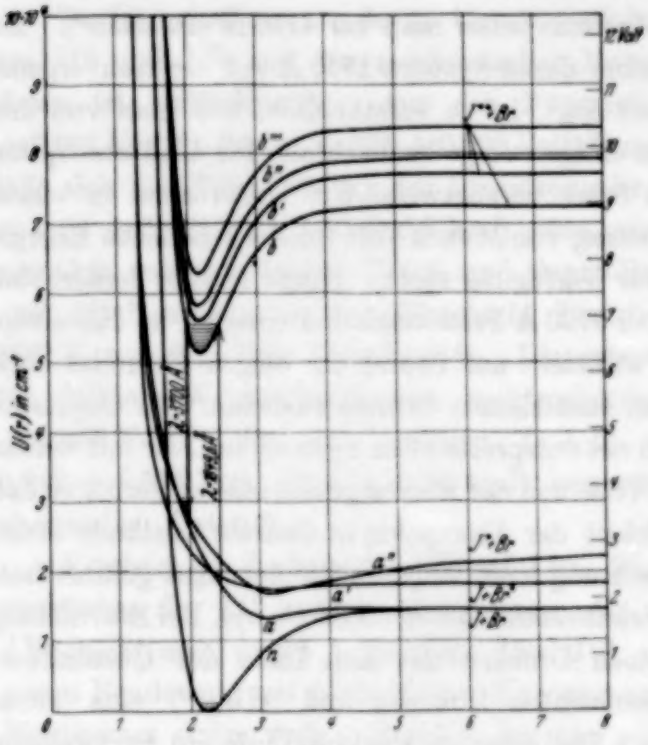


Fig. 1.

[1]) H. Sponer u. H. Cordes, l. c.

läßt sich bis zum 43. Schwingungsniveau verfolgen. Von einer bestimmten Frequenz ab werden neben den Übergängen zum Grundzustand n auch solche zu der Potentialkurve a eintreten. Die komplizierter werdende Linienstruktur des Fluoreszenzbandenzuges läßt sich durch diese zusätzlichen Übergänge erklären. Die Linienstruktur sollte sich so lange verfolgen lassen, als noch Übergänge in diskrete Niveaus der unteren beiden Molekülzustände n und a möglich sind, d. h. bis zu der Grenze, bei welcher die Energie der Grenzwellenlänge gleich der primären Anregungsenergie abzüglich der Dissoziationsenergie des JBr ist ($54048 - 14580\ \mathrm{cm^{-1}} = 39168\ \mathrm{cm^{-1}}$). Dieser Energie entspricht eine Wellenlänge von 2550 Å. In hinreichender Übereinstimmung hiermit finden Loomis und Allen als Grenze 2500 Å. Die von dieser Stelle ab nach langen Wellen auftretenden strukturlosen Banden hat man als Übergänge von dem Molekülniveau b aus in das Kontinuum, das sich an die Konvergenzgrenze der Schwingungsniveaus des Zustandes a anschließt, zu deuten. Die Vorbedingung für das Auftreten solcher von Kuhn[1]) ausführlich diskutierten diffusen Bandenspektren liegt hier vor: Es handelt sich um Übergänge von einem festeren in einen sehr locker gebundenen Zustand. Zu einer näheren Prüfung der Deutung fehlen in der kurzen Mitteilung von Loomis und Allen die Unterlagen, da die Frequenzdifferenzen der diffusen Fluoreszenzbanden nicht angegeben sind, die entsprechend der Kuhnschen Deutung nach langen Wellen divergieren und am kurzwelligen Ende bei 2550 Å dem Schwingungsquant des angeregten Niveaus b ($300\ \mathrm{cm^{-1}}$) am nächsten kommen sollten. Im Gebiet längerer Wellen kommen außerdem Übergänge von b nach a' und a'' vor. Man sollte erwarten, daß von einer bestimmten Frequenz ab wieder strukturierte Fluoreszenzbanden auftreten können, nämlich dann, wenn Übergänge in die diskreten Schwingungsniveaus der Zustände a' und a'' möglich sind. Diese neu hinzutretenden Banden überdecken die Folge der von 2550 Å ab beobachteten diffusen Banden, so daß man die Divergenz dieser Folge unmittelbar nicht wird erkennen können. Nach langen Wellen werden diese neuen strukturierten Banden wiederum von diffusen Banden abgelöst, und diese Folge ist nach der langwelligen Seite dadurch begrenzt, daß schließlich wegen der starken Kernabstandsänderung ein Übergang von b aus in die tiefere Potentialkurve zu unwahrscheinlich wird. Diese Grenze liegt nach Loomis und Allen bei 3700 Å ($27000\ \mathrm{cm^{-1}}$) in hinreichender Übereinstimmung mit Fig. 1. Die Fluoreszenzbeobachtungen am JBr von Filippov[2]) lassen sich auf Grund der Fig. 1

[1]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **63**, 458, 1930.
[2]) A. Filippov, ebenda **50**, 861, 1928.

nicht völlig deuten. Das Auftreten von Fluoreszenzbanden mit deutlicher Struktur (z. B. 3045 Å) ist mit der obigen Deutung der Beobachtungen von Loomis und Allen im Einklang. Das Fehlen einer Fluoreszenz im Gebiet von 1849,6 bis 2890 Å aber, sowie das Auftreten von Fluoreszenzbanden von 3700 Å nach kleineren Frequenzen läßt sich ohne zusätzliche Annahme nicht deuten. Eine eindeutige Zuordnung der von Filippov aufgefundenen Fluoreszenzbanden zu bestimmten Trägermolekülen war bisher nicht möglich.

Die vielfach untersuchte ganz analoge Jodfluoreszenz im Ultraviolett ist in gleicher Weise zu deuten. Ein ins einzelne gehender Deutungsversuch muß vorerst unterbleiben, weil eine eindeutige Zuordnung der ultravioletten Bandensysteme zu bestimmten Molekülniveaus bisher nicht möglich war.

Zusammenfassung. Es wird das Bandenspektrum des JBr von 6500 bis 4000 Å untersucht. Die gemessenen Bandkanten werden in zwei Schemata eingeordnet und als Übergänge vom Grundzustand in zwei angeregte Molekülzustände gedeutet. Die Konvergenzgrenzen der Bandensysteme werden dem Zerfall des JBr in ein normales ($2\,^2P_{3/2}$-Zustand) und ein metastabiles ($2\,^2P_{1/2}$-Zustand) Halogenatom zugeordnet. Die Maxima der kontinuierlichen Absorptionsgebiete liegen bei 4950 bzw. 4050 Å. Für die Dissoziationsenergie des JBr ergibt sich ein Wert von $1{,}80 \pm 0{,}03$ Volt. Die weitgehende Analogie in den Spektren des JBr und JCl legt eine gleiche Deutung entsprechender Bandensysteme nahe, die Dissoziationswärme des JCl ist damit $2{,}043 \pm 0{,}001$ Volt (nach E. D. Wilson). Unter Benutzung der bekannten Daten für die verschiedenen Molekülzustände des JBr läßt sich die ultraviolette Fluoreszenz im Gebiet von 1850 bis 3700 Å deuten.

Der bei der vorliegenden Untersuchung verwandte Steinheilspektrograph wurde Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. K. F. Bonhoeffer für sein Interesse am Fortgang der Arbeit zu danken. Ferner danke ich insbesondere Herrn Prof. J. Franck, daß ich in seinem Göttinger Institut einige Aufnahmen am Konkavgitter machen durfte, und Herrn Prof. K. W. Meissner für die Überlassung des Komparators zum Ausmessen der Aufnahmen.

Frankfurt a. M., Physikalisch-chemisches Institut der Universität, Dezember 1931.

(Mitteilung aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem.)

Plastizität und Festigkeit bei Einkerbungen.

Von **W. Kuntze** in Berlin-Dahlem.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Oktober 1931.)

Vorliegende Arbeit bildet einen Beitrag zu einer Untersuchungsreihe über das gesetzmäßige Verhalten der Metalle im räumlichen Spannungszustand. Untersucht werden: Die plastischen Querdehnungen, Dehngrenzen, Festigkeit und Bruchquerdehnung bei zunehmender Kerbtiefe. Ursachen der Elastizitätsgrenzenerniedrigung und der statischen Kerbsprödigkeit. Gesetzmäßige Beziehung zur Trennfestigkeit. Mechanische Unähnlichkeit hinsichtlich der Festigkeit und Dehnung bei Kerben.

Die physikalische Seite der Erforschung von Metallplastizität und Festigkeit liegt heute vornehmlich auf dem Gebiet der Kristall- und Atomphysik. Daß Veränderungen in der Mikrostruktur von Bedeutung für energetische Wirkungen sind, berechtigt, mit diesen Forschungszweigen, etwa ebenso wie mit der chemischen Analyse, Erkenntnisse zu sammeln.

Die technische Möglichkeit, Einkristalle in der zwecks ihrer mechanischen Prüfung erforderlichen Größe herzustellen, das neuzeitliche Röntgenverfahren, welches den Nachweis der inneren Ordnung im Kristall gestattet, ferner die Möglichkeit einer mathematischen Behandlung auf Grund dieser Ordnung haben die einseitige Erforschung des plastischen Widerstandes am Einkristall in den Vordergrund geschoben. Ein folgerichtiger Schluß auf die Festigkeit des Konglomerats ist indessen deshalb nicht gelungen, weil die allseitige Inanspruchnahme des Kristalliten im Konglomerat experimentell am Einkristall nicht nachahmbar ist.

Eine *Aufteilung der Materie* zwecks mechanischer Prüfung ihrer Bestandteile ist also nicht aussichtsreich, um Herr der Makroerscheinungen, vor allem der praktisch nützlichen zu werden. Funktionale Zusammenhänge, die für die Voraussage in der praktischen Technik so wichtig sind finden wir hingegen bei einer *Analyse der* statistischen (komplexen) *Eigenschaften* mit Hilfe technisch wichtiger, aber physikalisch begründeter Einheitsbegriffe.

Hat die Natur mit oder ohne Zutun der Erzeugerindustrie einen Stoff wie Stahl geliefert, dessen praktisch begehrte Eigenschaften Festigkeit und Plastizität sind, so muß die technische Artung dieser Eigenschaften bei der Erforschung und der auch hier notwendigen Analyse möglichst

erhalten bleiben; für die Nützlichkeit der Eigenschaften gibt immer die Praxis die erste Anregung. Bei der Übernahme der dafür eingeführten technologischen Begriffe in die Forschung ist aber zu überprüfen, ob diese nicht allzusehr methodischen oder wirtschaftlichen Zwecken unterliegen; einen physikalischen Sinn müssen sie aufweisen. So sind manche konventionelle Festigkeits- und Güteziffern der Materialprüfung für eine kausalwissenschaftliche Untersuchung nicht geeignet. Eine Ausnahme bildet die übliche Zugfestigkeit (Höchstlast) — ganz gleich, ob sie auf den ursprünglichen Querschnitt des Prüfstabes oder effektiv bezogen ist —, denn sie besitzt eine unmittelbare physikalische Bedeutung dadurch, daß ihr Erscheinen an den Übergang von plastischer Verfestigung zur plastischen Zerrüttung gebunden ist. Mit den plastischen Dehnungsbegriffen ist ähnlich zu verfahren. Die konventionelle Gesamtbruchdehnung hat nicht nur fast keinen wissenschaftlichen Wert, sondern es haben sich selbst in ihrer praktischen Nutzanwendung Unsicherheit und Gefahren herausgestellt. Eine Unterteilung der Gesamtverformung in die vor Eintritt der Höchstlast auftretende Gleichmaßverformung und die darauf folgende Fließkegelverformung (Einschnürung) ist aber wiederum physikalisch bedingt, da beide die grundlegenden Verformungsvorgänge der Verfestigung und Zerrüttung vertreten.

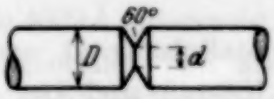


Fig. 1. Kerbzugprobe. $\frac{d^2 \cdot \pi/4}{D^2\,\pi/4} = k$ = relative Kernfläche.

Eines der wichtigsten praktisch-technischen Erfordernisse ist die Kenntnis des Einflusses der Gestalt auf Plastizität und Festigkeit. Will man die Grundlagen hierzu erkennen, so sind körperliche Formen zu untersuchen, die schematischen Charakter tragen und möglichst das ganze System der Erscheinungen zwischen den gesteckten Grenzen in sich schließen. Der Ingenieur weiß mit solchen Untersuchungen zunächst nichts anzufangen. Ihm sind Formen, die dem fertigen Werkstück ähneln, lieber. Sind aber Grundlagen und Zusammenhänge der Erscheinungen entdeckt und in anschauliche Gesetze gehüllt, so sind wieder weitere Tore zur Nutzanwendung geöffnet.

Im folgenden sind die plastischen Eigenschaften bei planmäßiger Gestaltsänderung an einer Probenreihe untersucht, die schon bei der elastischen Prüfung den Vorteil der Geschlossenheit der Erscheinungen mit sich brachte[1]).

Experimentelle Grundlagen. Bei der Untersuchung wurde auf eine systematische Steigerung der Kerbwirkung Wert gelegt. Der in Fig. 1

[1]) W. Kuntze, ZS. f. Phys. **72**, 785—792, 1931.

dargestellte Rotationskörper mit dreieckiger Spitzkerbe hat sich als besonders geeignet erwiesen, Gesetzmäßigkeiten schematisch herauszuschälen, weil bei zunehmender Kerbtiefe die Proportionalität der Einkerbung

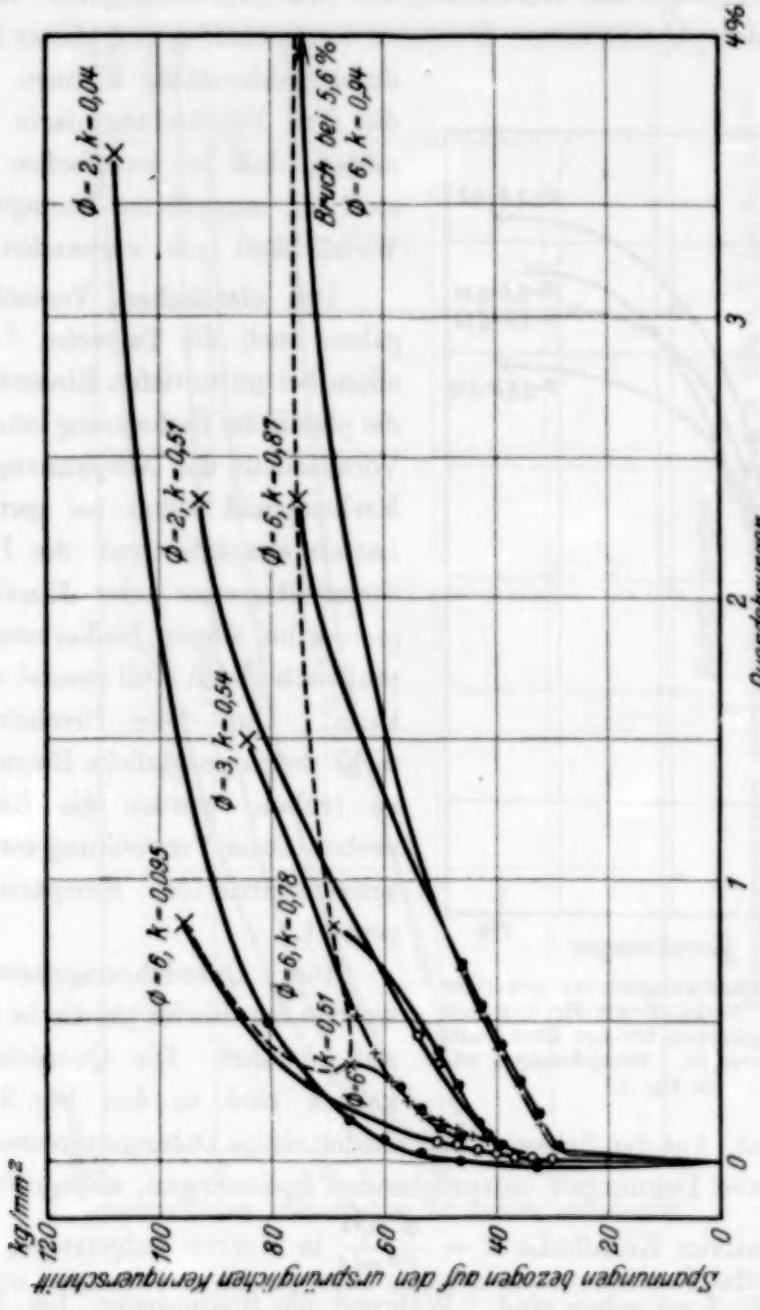


Fig. 2. Formänderungskurven gekerbter Zugproben. × = Anbruch; $k = \frac{d^2\,\pi/4}{D^2\,\pi/4}$ (siehe Fig. 1); Ø = Kerndurchmesser d; – – – – = Verbindungslinie der Kurvenenden von gleich dicken Proben (Durchmesser $d = 6$). Werkstoff: Stahl R (0,61 % C, 0,53 Mn, 0,26 Si, 0,23 Cr). Die Zunahme der Querdehnungen entspricht stets einer Zusammenziehung des Stabquerschnitts.

gewahrt bleibt. Elastische Querdehnungsmessungen an dieser Probenform ergaben mit zunehmender Kerbtiefe eine gesetzmäßige Abnahme der Querdehnung bis zu einem Grenzwert, welcher den Nachweis zuließ, daß bei tiefstmöglicher Einkerbung bis zur Stabachse und bei dem Kerbwinkel Null

ein allseitig gleicher Spannungszustand herrscht[1]). In diesem Grenzzustand ist mithin wegen mangelnder Schubkräfte die Plastizität vollständig ausgeschaltet, und die Festigkeit ist hier ein Ausdruck für die technische Kohäsion des Werkstoffs, die mit „Trennfestigkeit" benannt wird. Von der physikalischen Kohäsion unterscheidet sich dieser Begriff durch zahlenmäßig kleinere Werte, die ihre Begründung darin haben mögen, daß im technischen Werkstoff ein ungestörtes Atomgitter in Wirklichkeit nie vorhanden ist[2]).

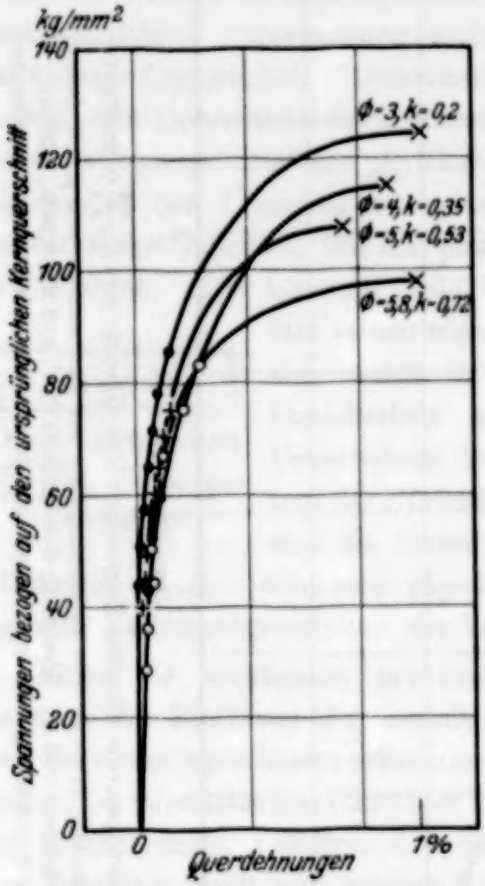


Fig. 3. Formänderungskurven gekerbter Zugproben. Werkstoff wie Fig. 2, jedoch vor dem Einkerben bis zur Höchstlastgrenze vorgereckt. Bezeichnungen wie in Fig. 2.

Die elastischen Versuche ergaben auch die Tatsache, daß vor allem bei mitteltiefen Einkerbungen die plastische Verformung infolge des Vorauseilens der Anspannungen im Kerbengrund schon bei geringsten Lasten einsetzte und die Proportionalitätsgrenze oder Elastizitätsgrenze bei dieser Einkerbungsform praktisch gleich Null gesetzt werden kann. Um diese Erscheinungen nicht durch zusätzliche Biegungen[3]) zu trüben, wurden die Kerbzugproben unter Verwendung sorgfältig spitzenzentrierter Einspannkörper geprüft.

Die Querdehnungsmessungen wurden nun bis ins plastische Gebiet weitergeführt. Die Querdehnungskurven sind in den Fig. 2 bis 4 wiedergegeben. Aus den Schaubildern wurden einige Dehnungsgrenzen, d. h. die bestimmten Dehnungen entsprechenden Spannungen, abgegriffen und über der relativen Kernfläche $k = \frac{d^2\pi/4}{D^2\pi/4}$ in Kurven aufgetragen, die in den Fig. 5, 6, 7 zu sehen sind. Während die Spannungen bei kleinen

[1]) W. Kuntze, ZS. f. Phys. **72**, 785—792, 1931.

[2]) W. Kuntze, ZS. f. Metallkde. **22**, 264—268, 1930; Mitt. a. d. Materialprüfungsamt, Sonderheft 14, S. 85—91, 1930.

[3]) W. Kuntze, ZS. d. Ver. d. Ing. **74**, 78—82, 1930.

Dehnungstoleranzen nach mitteltiefen Einkerbungen zu abfallen, steigen die, höheren Dehnungswerten zugeordneten Spannungen an, und zwar um so steiler, je größeren Dehnungen die Spannungen entsprechen. Die

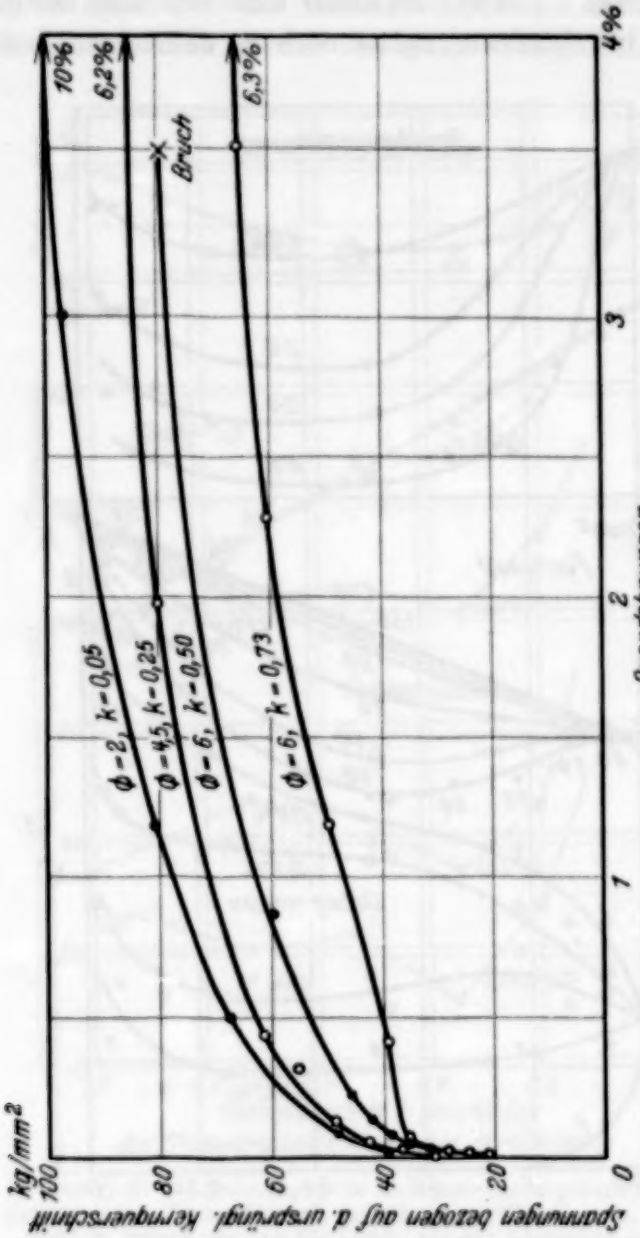


Fig. 4. Formänderungskurven gekerbter Zugproben aus Stahl M (0,22% C, 1,00 Mn, 0,29 Si). Bezeichnungen wie in Fig. 2.

Kurven nähern sich daher, wohl unter überwiegendem Einfluß des räumlichen Spannungszustandes, dem Verlauf, der auf den ursprünglichen Kernquerschnitt bezogenen Zugfestigkeitswerte der gekerbten Proben. Dieser Verlauf ist bei den meisten Stoffen geradlinig[1]) (vgl. auch Fig. 6 und 7).

[1]) W. Kuntze, Arch. f. Eisenhüttenwes. 2, 109—117, 1928/29.

Indessen bilden sogenannte kerbspröde Stoffe eine Ausnahme. Bei ihnen fällt die Festigkeit mit mittleren Kerbtiefen ab, um dann bei tiefsten Einkerbungen wieder über die Festigkeit des ungekerbten Stabes anzusteigen (Stahl *R* und *A*, Fig. 5 und 8). Zu dieser Unterbrechung der geradlinigen Gesetzmäßigkeit bei einzelnen, später noch zu definierenden Werkstoffen

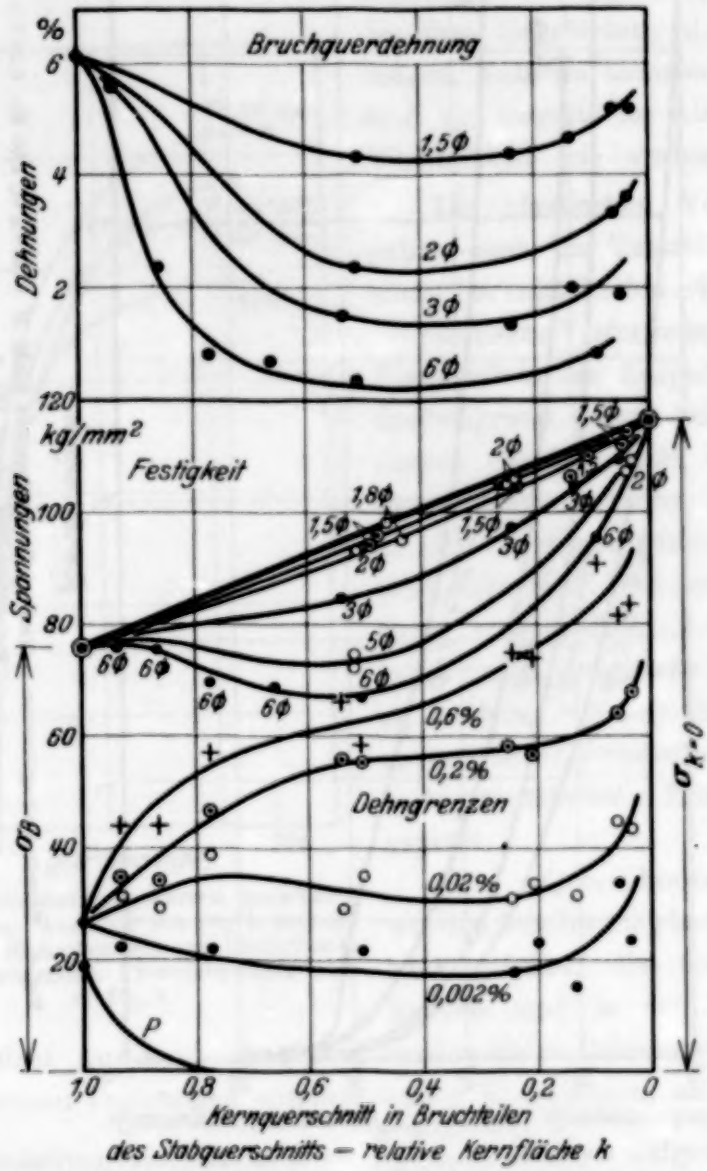


Fig. 5. Festigkeit und Dehnungen im Kernquerschnitt gekerbter Zugproben aus Stahl *R* bei zunehmender Kerbtiefe und verschiedener Probengröße. Die Festigkeitswerte und Bruchquerdehnungen von Proben gleichen Kerndurchmessers sind durch Kurvenzüge miteinander verbunden.

gesellt sich noch eine weitere Gesetzwidrigkeit: große Proben zeigen einen stärkeren Festigkeitsabfall als kleine. Eher sollte man erwarten,

daß wegen der größeren Anzahl Kristalle im Querschnitt große Proben mehr halten als kleine. Die Festigkeit gekerbter Proben ist also nicht immer dem Ähnlichkeitsgesetz unterworfen, ein Umstand, der von Bedeutung ist.

Betrachtet man aber das Gesamtbild der Erscheinungen in Fig. 5 und 8, so kann man doch wieder von einem wohlgeordneten Aufbau der

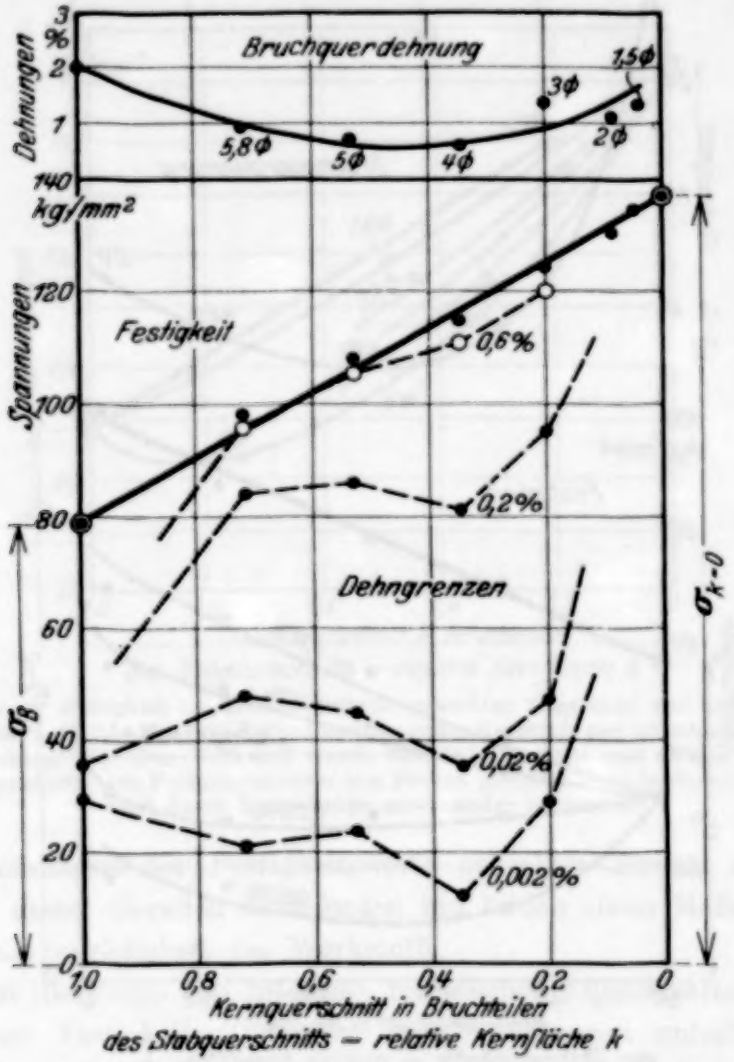


Fig. 6. Festigkeit und Dehnungen im Kernquerschnitt gekerbter Zugproben bei zunehmender Kerbtiefe und verschiedener Probengröße. Werkstoff: Stahl *R*, jedoch vor dem Einkerben bis zur Höchstlast gereckt.

Dinge sprechen. Die Festigkeitskurven verschiedener Probengrößen, die links im Schaubild vom Zugfestigkeitspunkt der ungekerbten Probe ausstrahlen, streben alle nach rechts hin bei tiefster Einkerbung einem gemeinsamen Schnittpunkt zu, welcher der Spannung $\sigma_{k=0}$ entspricht. Würden die Proben nun unendlich klein werden, so ginge die Festigkeits-

kurve angenähert in die Verbindungsgerade zwischen Zugfestigkeit σ_B und Spannung $\sigma_{k=0}$ über. Es ist dann ein ähnlicher Zustand erreicht, wie bei den übrigen nicht kerbspröden Stoffen, deren Festigkeit mit zuneh-

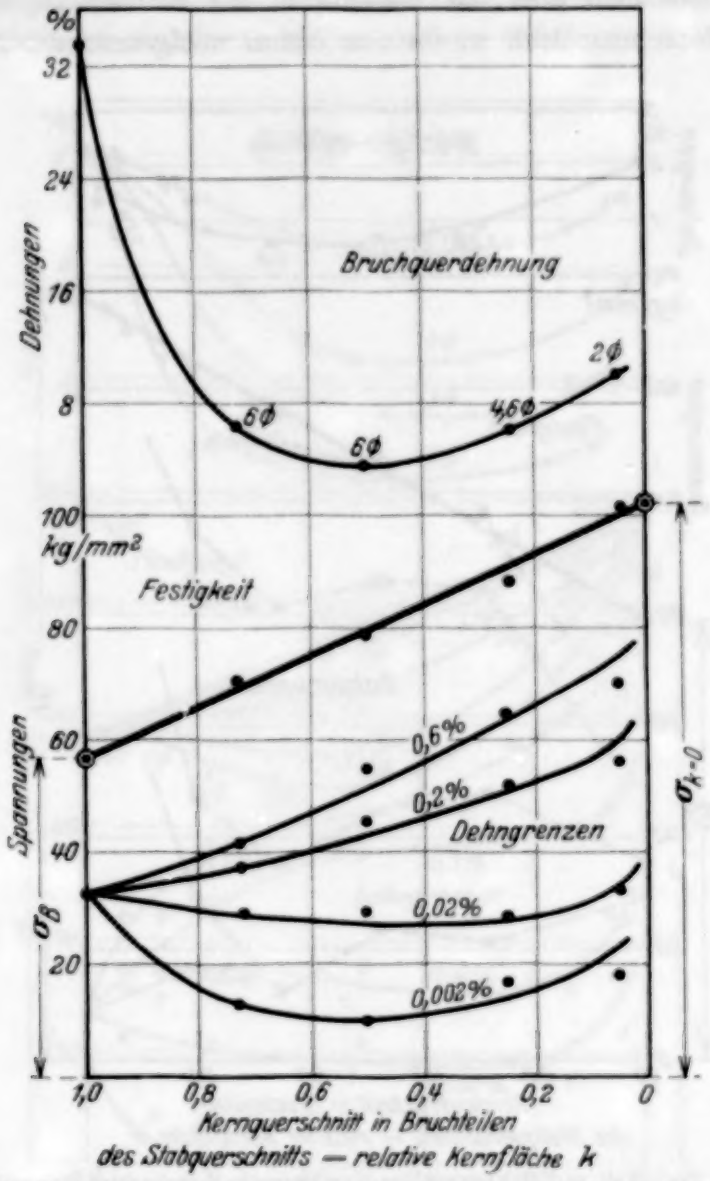


Fig. 7. Festigkeit und Dehnungen im Kernquerschnitt gekerbter Zugproben aus Stahl *M* bei zunehmender Kerbtiefe und verschiedener Probengröße.

mender Kerbtiefe nach dem geradlinigen Gesetz verläuft. Aus der Gleichung dieser Geraden ergibt sich die Festigkeit

$$\sigma_k = \sigma_{k=0} - k\,(\sigma_{k=0} - \sigma_B), \qquad (1)$$

worin k einen beliebigen Kernquerschnitt in Bruchteilen des Ganzquerschnittes bedeutet (relative Kernfläche k). In Fig. 9 und 10 ist die Extrapolation der Festigkeit bei verschiedener Probengröße, aber gleicher

relativer Kernfläche k auf den Festigkeitswert des Querschnitts 0 durchgeführt worden. Die Verbindungsgerade zwischen Zugfestigkeit und Spannung $\sigma_{k=0}$ hat also nicht nur für (statisch) kerbzähe, sondern auch für (statisch) kerbspröde Stoffe Bedeutung. Sie bildet neben einer gleichgearteten Extrapolation auf den Kerbwinkel Null die allgemeine gesetzmäßige Grundlage für die versuchsmäßige Trennfestigkeitsermittlung.

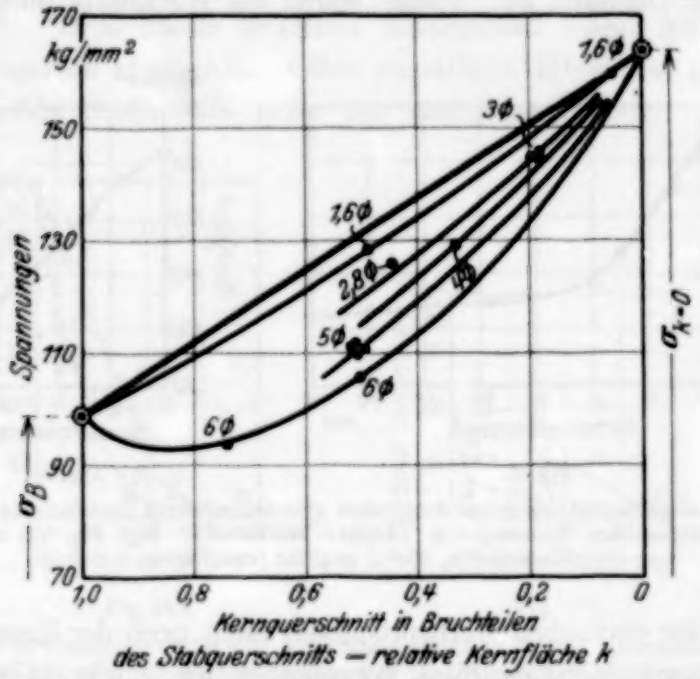


Fig. 8. Festigkeit im Kernquerschnitt gekerbter Zugproben aus Stahl *A* (0,68 % C, 0,54 Mn, 0,26 Si) bei zunehmender Kerbtiefe und verschiedener Probengröße. Der Werkstoff wurde bei 900° C geglüht und an der Luft abgekühlt. Die Festigkeitswerte von Proben gleichen Kerndurchmessers sind durch Kurvenzüge miteinander verbunden.

Die Abweichungen der Festigkeitswerte gekerbter Proben einheitlicher Form von dieser Geraden nach unten hin bilden einen Maßstab für die statische Kerbsprödigkeit des Werkstoffs.

Nun ist die Frage von Interesse, bei welchen Eigenschaften die Werkstoffe keiner Festigkeitsminderung bei Einkerbungen unterliegen. Zur Beantwortung sind in Fig. 11a und b Proben verschiedenen Materials, aber gleicher Größe ($\varnothing d = 5$ mm) und gleicher relativer Kernfläche $k = 0{,}5$ miteinander verglichen. Es ist der prozentuale Unterschied zwischen dem errechneten Wert [Gleichung (1)], welcher auf der Verbindungsgeraden zwischen Zugfestigkeit und Trennfestigkeit liegt, und der experimentell gefundenen verminderten Festigkeit σ_k', also der Betrag

$$\frac{\sigma_{k=0} - k(\sigma_{k=0} - \sigma_B) - \sigma_k'}{\sigma_{k=0} - k(\sigma_{k=0} - \sigma_B)} \cdot 100$$

einmal in Beziehung zur Gleichmaßverformung ψ_{II} (d. i. die Querschnittsverminderung bis zur Höchstlast) beim üblichen Zugversuch, das andere Mal zur darauf folgenden Einschnürung bis zum Bruch $\psi' = \frac{100\,(\psi_{III} - \psi_{II})}{100 - \psi_{II}}$ gebracht worden (ψ_{III} bedeutet die Gesamteinschnürung). Es geht daraus hervor, daß das Einschnürvermögen ausschlaggebender als eine große gleichmäßige Dehnung ist. Damit wären die Werkstoffe hinsichtlich der

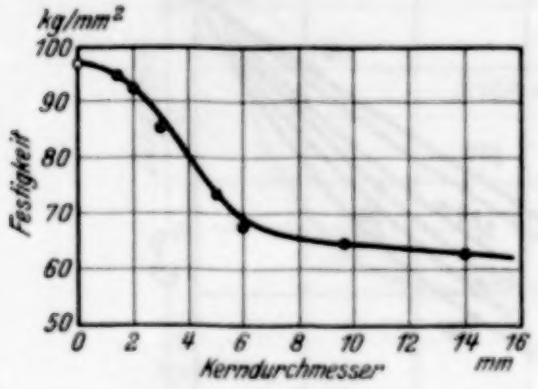


Fig. 9.

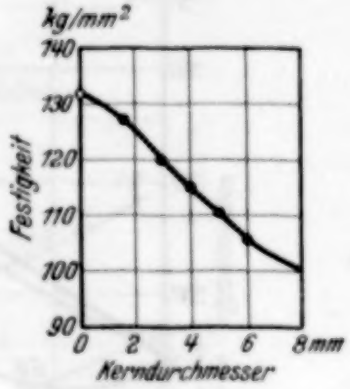


Fig. 10.

Festigkeitsabnahme gekerbter Zugproben gleicher relativer Kernfläche ($k = 0{,}5$) bei zunehmender Probengröße. Links: Werkstoff *R* (vgl. Fig. 5), rechts: Werkstoff *A*, 900° C geglüht (vgl. Fig. 8).

Umgehung der statischen Kerbsprödigkeit nicht nach der linearen Bruchdehnung auszuwählen, da diese vornehmlich die gleichmäßige Dehnung enthält[1]).

Es wurden nun weiterhin die Brucherscheinungen der gekerbten Proben beobachtet. Wie die Fig. 2 bis 4 sehen ließen, machten die Proben wie beim ungekerbten Zugstab zunächst eine Verfestigungsdehnung durch und erreichten bei zähen Stoffen ein Lastenmaximum (Fig. 4), welches durch den horizontalen Auslauf der Kurven gekennzeichnet ist. Dann begannen sie von außen her im Kernquerschnitt einzureißen (Fig. 12). Bei dehnfähigen Werkstoffen geht das Einreißen so allmählich vor sich, daß man an der Prüfmaschine die dadurch verminderte Traglast (nicht aber wegen Unkenntnis des effektiven Querschnitts die effektive Spannung) stufenweise feststellen kann. Bei Stoffen mit geringer Dehnfähigkeit

---

[1]) W. Kuntze, ZS. d. Ver. d. Ing. **74**, 78—82, 1930; ZS. f. Metallkde. **22**, 14—22, 1930; Mitt. a. d. Materialprüfungsamt, Sonderheft 14, S. 61—71, 1930. Sachs-Fiek, Der Zugversuch, Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1926; K. Memmler, Materialprüfungswesen I, Berlin-Leipzig, Sammlung Göschen 311, 1930.

gibt jedoch das Übersetzungsverhältnis der Prüfmaschine meist nicht den notwendigen Weg zur Entlastung her, die Probe reißt dann sofort ganz ab. Der Bruchvorgang ist jedoch bei allen Dehnungsgraden dem Wesen nach der gleiche.

Nun gibt es Stoffe, bei denen das Einreißen schon beginnt, während die Traglast der Probe noch weiterhin ansteigt (kein horizontaler Auslauf der Kurven). Diese Stoffe erreichen naturgemäß wegen des beim Einreißen verringerten Querschnittes ihre eigentliche Höchstlast nicht. Dies sind kerbspröde Stoffe, die trotz des räumlichen Spannungszustandes

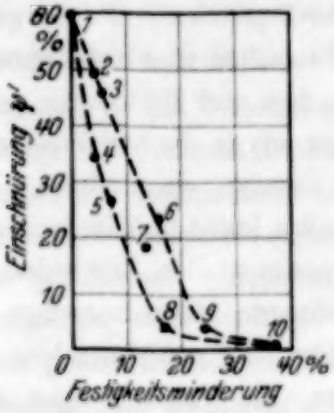


Fig. 11a.

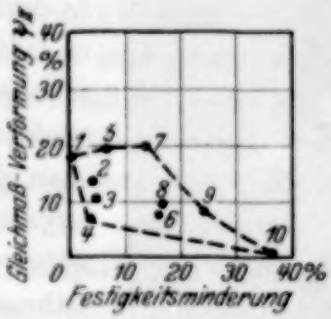


Fig. 11b.

Festigkeitsminderung gekerbter Zugproben gleicher Größe (Durchmesser d = 5 mm) und relativer Kernfläche (k = 0,5) in Abhängigkeit von der auf den Höchstlastquerschnitt bezogenen Brucheinschnürung ψ' bzw. von der Querschnittsverminderung ψ_{II} unter der Höchstlast.

1 = Si-Stahl; 2 = Stahl *M*; 3 = Stahl *A*; 4 = Silberstahl; 5 = Lautal; 6 = Stahl *A*, 900° geglüht; 7 = β-Messing; 8 = Tiegelgußstahl, 0,6 % C; 9 = Stahl *R*; 10 = Gußeisen.

eine geringere Festigkeit ergeben können als der ungekerbte Zugstab. Je tiefer beispielsweise in Fig. 5 die Festigkeit unter der Verbindungsgeraden zwischen σ_B und $\sigma_{k=0}$ liegt, desto früher ist nach Fig. 2 die Spannungs-Querdehnungskurve abgebrochen, ohne in den horizontalen Verlauf überzugehen und damit die eigentliche Höchstlastgrenze zu erreichen.

Im Gegensatz hierzu liegen die Festigkeitswerte bei Werkstoffen, bei denen das Einreißen erst mit der Höchstlast oder später beginnt, auf der Verbindungsgeraden zwischen Zugfestigkeit σ_B und Spannung $\sigma_{k=0}$ (vgl. Fig. 7 mit 4 und 6 mit 3).

In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen steht der Verlauf des gesamten Querdehnungsvermögens bis zum Brucheintritt der ein-

zelnen Proben in Fig. 5. Dem verfrühten Einreißen, also zu geringen Festigkeitswerten, entspricht eine eingeschränkte Bruchquerdehnung. Sie fällt demnach bei mitteltiefen Einkerbungen am geringsten aus und ist bei großen Proben kleiner als bei kleinen. Für den Stahl B sind in Fig. 5 verschiedene Kurven für gleichbleibenden Kerndurchmesser bei abnehmender Kerbtiefe eingezeichnet, aus denen sich die Einzelwirkungen von Kerndurchmesser und Kerbtiefe auseinanderhalten lassen. Auch bei den nicht verfrüht einreißenden Werkstoffen, Stahl M (Fig. 7) und gerecktem Stahl B (Fig. 6), tritt die gleichgerichtete Wirkung ein. Darauf wird noch im folgenden einzugehen sein.

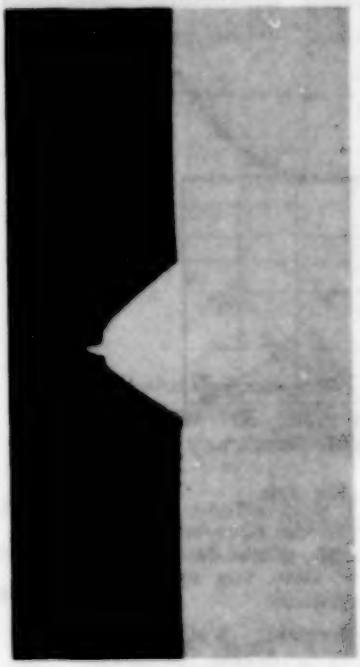


Fig. 12. Anriß einer gekerbten Probe aus Stahl M bei Erreichen der Höchstlastbedingung. Vergrößerung 16 mal.

Kritik der Ergebnisse. Alle die gefundenen plastischen Tatsachen sind nicht ohne weiteres in ihren Ursachen und Wirkungen geklärt und es fällt schwer, sie in die herkömmlichen technologischen Gesetze einzuordnen. Man verwickelt sich allzu leicht in Widersprüche, wenn man die experimentellen Ergebnisse nur auf einfache bekannte Grundursachen zurückzuführen sucht. Er gehören schon neue Annahmen dazu, die Erscheinungen zu einem geschlossenen Bild zusammenzufügen. Es soll im folgenden der Versuch einer ursächlichen Erklärung gemacht werden.

Fließbeginn. Was den gestörten Fließbeginn bei Einkerbungen betrifft, so sollte man erwarten, daß unter Berücksichtigung des räumlichen Spannungszustandes auch die Elastizitätsgrenze ansteigen müßte. Sie sinkt aber (auch bei Stoffen sehr hoher, am Zugstab gemessener E Grenze) praktisch auf Null herab. Diese Tatsache kann nicht allein auf die Wirkung der Spannungsspitzen im Kerbgrund zurückgeführt werden. Zur Erklärung der so verfrüht einsetzenden Plastizität muß eine weitere Ursache berücksichtigt werden, nämlich die, daß an der freien Außenperipherie des Kernquerschnitts, also im Kerbgrund, seitliche Kräfte nicht übertragen werden können, so daß hier geringere axiale Zugkräfte erforderlich sind als im Innern des Querschnitts, um die jeweilige kritische Schubspannung beim Fließbeginn zu überwinden. Erhöhte Anspannung und geringerer räumlicher Widerstand bewirken gemeinsam die starke Erniedrigung der Fließgrenze im Kerbgrund. Die Auswirkung dieser Annahme kommt in der rein

elastischen Gesetzmäßigkeit[1]) nicht zum Ausdruck, weil ein geringerer Widerstand der Außenfaser wie eine tiefere Einkerbung wirkt und innen einen um so höheren räumlichen Widerstand erzeugt.

Die Elastizitätsgrenze kann aber bedeutend gehoben werden, indem man die gekerbte Probe bis ins plastische Gebiet reckt[1]), und zwar verhält sie sich dann auch nicht nachteiliger als der ungekerbte Zugstab, indem die *E*-Grenze bis auf etwa 75% der vorangegangenen Belastung ansteigt[2]). Die Ursache dieses Verhaltens ist weniger in einem Spannungsausgleich zu suchen, als vornehmlich darin, daß den Spannungsspitzen im Kerbgrund eine vorangeeilte Verformung mit größerer Verfestigung entgegentritt. Wird aber das Kaltrecken *vor* dem Einkerben vorgenommen, so liegt folgerichtig die *E*-Grenze wieder tief (Fig. 6).

Festigkeit. Ist das Vorauseilen des Formänderungsablaufs im Kerbengrund infolge der Spannungsspitzen und des geringeren axial gerichteten Widerstandes der Außenschicht so intensiv, daß der Anriß außen beginnt, bevor die Innenschichten die eigentliche Höchstlastgrenze erreicht haben, so liegen die gemessenen mittleren Festigkeitswerte unterhalb der geraden Verbindungslinie zwischen Zugfestigkeit und Spannung $\sigma_{k=0}$ auf einer nach oben geöffneten Kurve. Diese Festigkeitsminderung ist natürlich nur statistisch, also technisch vorhanden, indem die Festigkeit auf einen zu großen Querschnitt bezogen wird. Die einzelnen Fasern der Innenzone erreichen beim Weiterreißen ebenfalls ihre Festigkeit (Griffithscher Mechanismus), aber diese effektive Festigkeit ist nicht meßbar, weil der effektive Querschnitt nicht meßbar ist, und das Weiterreißen so schnell vor sich geht, daß es meist nicht beobachtbar ist. Die technisch verminderte Festigkeit hat also ihre Ursache darin, daß die Bindungen der Materialteile nicht gleichzeitig, sondern hintereinander gelöst werden[3]). Solche Unterschiede technischer Festigkeit beeinflussen daher das strukturelle Bruchbild nicht (Fig. 13a und b).

Ohne weiteres einleuchtend ist, daß Werkstoffe mit geringem Einschnürvermögen (welches sich erst nach der Höchstlastgrenze auswirkt) diesen vorzeitigen Anriß an der Außenschicht begünstigen, indem die Außenfaser nach Erreichen ihrer Höchstlastgrenze nicht genügend weiteres Verformungsvermögen besitzt, um auch der Innenfaser die gleichförmige Verformung und

---

[1]) W. Kuntze, ZS. f. Phys. **72**, 785—792, 1931.

[2]) W. Kuntze, Mitt. a. d. Materialprüfungsamt, Sonderheft 5, S. 97—113, 1929; desgl. Sonderheft 14, S. 3—7, 1930; Meßtechn. **4**, 231—236, 1928.

[3]) P. Ludwik, Erste Mitt. d. Neuen Internat. Verb. f. Materialprüfungen. Verlag NJVM Zürich, S. 63, 1930.

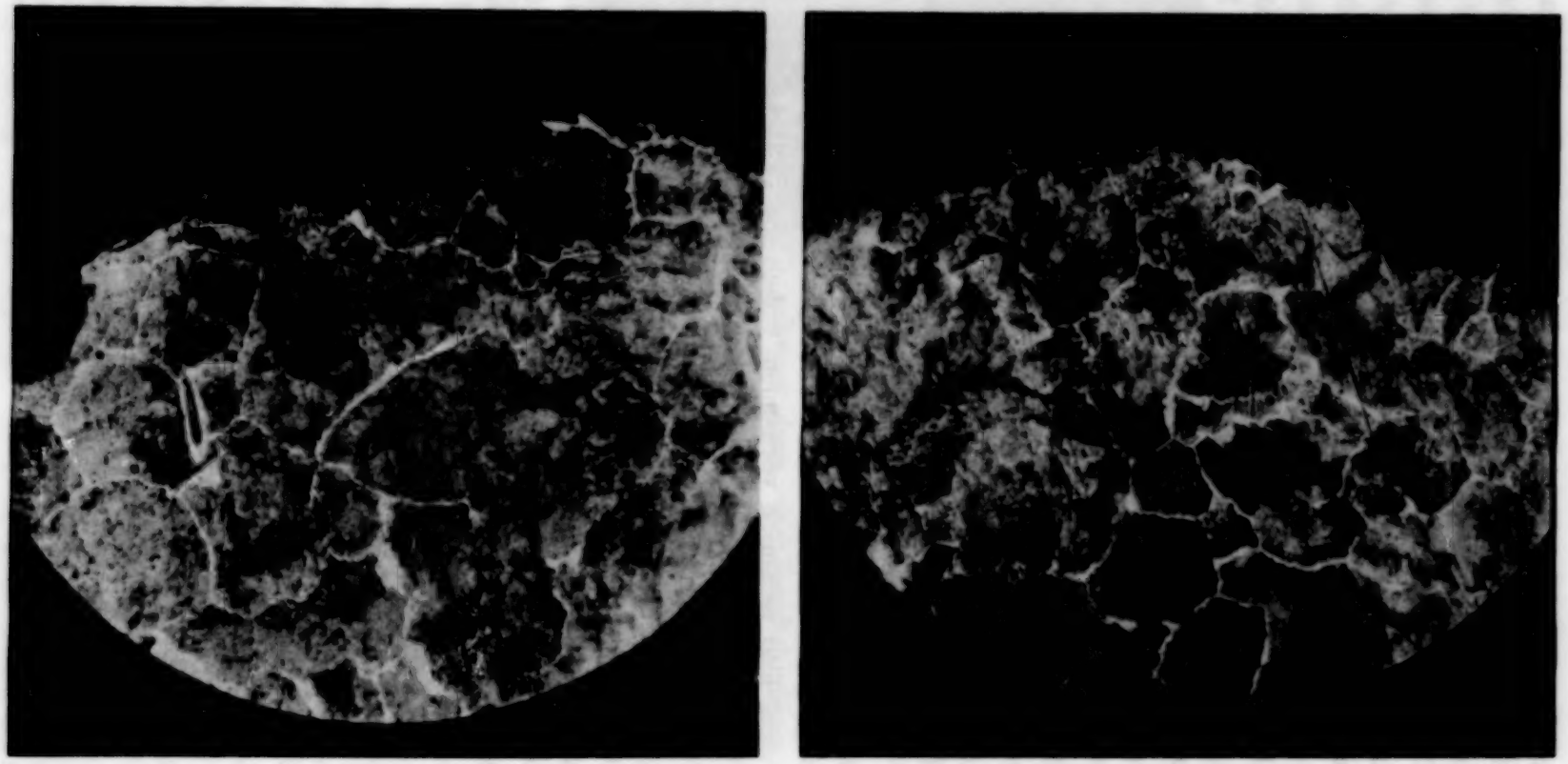


Fig. 13a. Fig. 13b.

Schnitt senkrecht zum Bruchquerschnitt einer nicht vorgereckten Kerbzugprobe (links) und einer bis zur Höchstlast (9 %) vorgereckten (rechts) aus Stahl *R*. Bei beiden Proben verläuft der Bruch zum Teil durch das Korn, zum Teil an den Korngrenzen entlang. Vergr. 80mal.

das Erreichen der Höchstlastgrenze zu ermöglichen[1]). Daß ein großes Einschnürvermögen selbst bei großen Proben vor einem vorzeitigen Anriß schützt, ging schon aus Fig. 7 hervor. Diese Lesung würde folgerichtig zur Vermeidung eines (vorzeitigen) spröden Bruches ein um so größeres Einschnürvermögen verlangen, je größer die gleichmäßige Dehnung ist. Oder bei geringer Einschnürung wäre eine große gleichmäßige Dehnung eine Gefahr. Eine treffende Bestätigung dieser Annahme bildet die Fig. 6: Dem Werkstoff *R*, der im normalisierten Zustand erhebliche Festigkeitsminderung (nach Fig. 5) aufwies, wurde die gleichmäßige Dehnung durch Kaltrecken weggenommen und darauf wurde er gekerbt. Jetzt lagen seine durchgehend gehobenen Festigkeitswerte in der geraden Linie, wie bei einem sehr plastischen Werkstoff. Jedoch gibt diese Erkenntnis vorläufig noch keine quantitativ genaue Handhabe, um etwa mit dem Quotienten Einschnürung/Gleichmaßdehnung den Grad der Kerbsprödigkeit zahlenmäßig sicher voraussagen zu können.

Abgesehen von der stofflich begründeten Neigung zur Kerbsprödigkeit hat das unterschiedliche Verhalten verschieden großer Proben eine mechanische Ursache. Die Außenschicht wirkt nur bei großen Proben durch ihre der Kernschicht voraneilende Verformung festigkeitsmindernd. Ist die Probe hingegen sehr klein, so reicht die Wirkung der Außenschicht bis zur Probenachse, so daß die Beanspruchung im Querschnitt ausgeglichener ist. Man ist für diese Erklärung gezwungen, die Dicke der wirksamen Außenschicht nicht proportional der Probengröße anzunehmen, sondern muß ihr auch eine (absolute) strukturelle Abhängigkeit einräumen[2]).

Eine ähnliche Erfahrung ist schon auf einem anderen Festigkeitsgebiet gemacht worden. Auerbach fand bei der weiteren praktischen Ausgestaltung der von Hertz entwickelten elastischen Härtetheorie, daß ähnliche, aber verschieden große Versuchskörper verschiedene Härtewerte ergaben. A. Föppl[3]) führt diese mechanische Unähnlichkeit darauf zurück, daß die äußeren Schichten sich zu den Gesetzen der Elastizitätstheorie anders verhalten als die im Innern gelegenen Teile. Nach seinen Darlegungen ist diese, an den Übergangsschichten von einem Medium zu einem anderen auftretende Wirkung bei den Flüssigkeiten längst durch-

---

[1]) W. Kuntze, ZS. d. Ver. d. Ing. **74**, 78,—82, 1930; ZS. f. Metallkde. **22**, 14—22, 1930; Mitt. a. d. Materialprüfungsamt, Sonderheft 14, S. 61—71, 1930.

[2]) W. Kuntze, ZS. d. Ver. d. Ing. **75**, 285—288, 1931; Mitt. a. d. Materialprüfungsamt, Sonderheft 17, S. 48—52, 1931.

[3]) A. u. L. Föppl, Zwang und Drang, Bd. II, S. 236.

forscht (Beispiel: Kapillarität)[1]), während ihre Aufklärung bei festen Körpern noch nicht in Angriff genommen worden ist. Dies Beispiel mechanischer Unähnlichkeit in der Härtefrage ebenso wie im Falle der Kapillarität besagt, daß die Wirkungstiefe der äußeren Schichten nicht proportional den Größenabmessungen ist, sondern der Struktur des Stoffes eigentümlich ist.

Ähnliche mechanische Erwägungen sind für die Erklärung der Tatsache anzustellen, daß bei tiefgekerbten Proben der Festigkeitsabfall (von der Verbindungsgeraden aus gemessen) geringer ist, als bei mitteltiefen Einkerbungen. Nur ist hierbei die Spannungsverteilung in Betracht zu ziehen, während im vorher besprochenen Falle der räumliche Spannungszustand maßgebend war. Bei mittleren Kerbtiefen hat der (auf den Gesamtquerschnitt bezogene) verhältnismäßig große Kernquerschnitt nur wenig Kraftlinien aus dem überstehenden Material zu übernehmen. Es entsteht dann nur in der Nähe des Kerbgrundes eine Verdichtung des Kraftlinienfeldes. Die Spannungsverteilung ist dann ungleichmäßig und die Festigkeit vermindert sich. Bei tiefen Einkerbungen sind aus dem umfangreichen überstehenden Material sehr viele Kraftlinien von einem verhältnismäßig kleinen Kernquerschnitt zu übernehmen, die dann nicht nur im Kerbgrund eine Verdichtung hervorrufen, sondern sich notwendigerweise über den ganzen Kernquerschnitt verteilen müssen. Das entspricht einem Ausgleich der Spannungsverteilung und einer größeren Festigkeit. Man kann sich schließlich vorstellen, daß im Grenzfall tiefster Einkerbung, bei welcher sich Kernquerschnitt zum Gesamtquerschnitt wie $1 \cdot \infty$ verhalten, unendlich viele Kraftlinien vom Querschnitt 1 aufzunehmen wären, was einem vollkommenen Spannungsausgleich entsprechen würde. Bei kleinsten Kerbtiefen müssen sich wiederum die Verhältnisse dem ungekerbten Zugstab nähern, also auch wieder ein fast vollkommener Spannungsausgleich vorhanden sein. Eine unterschiedliche Spannungsverteilung ist also dann nicht vorhanden, wenn der Kernquerschnitt verhältnismäßig sehr wenige Kraftlinien (geringste Kerbtiefe) oder unendlich viele (tiefste Einkerbung) vom überstehenden Material zu übernehmen hat. Die Gefahr liegt bei mittleren Kerbtiefen!

Bruchdehnung. Tritt der Bruch an der Außenzone so verfrüht ein, daß die Erreichung der Höchstlastgrenze der Gesamtprobe wesentlich

---

[1]) Dieses Beispiel ist auch für die hier beschriebenen Vorgänge sehr bildlich, wenn man die Steighöhe der Flüssigkeit und ihre Oberflächengestaltung in engen und weiten Röhren mit den Anspannungen im Querschnitt gekerbter Proben vergleicht.

behindert wird, so ist auch eine dementsprechende Einschränkung der gemessenen Gesamtquerdehnung vorhanden. So erklärt es sich, daß nach Fig. 5 für die Bruchdehnung dasselbe gilt, wie für die Festigkeit: bei großen Proben und mittleren Kerbtiefen die größte Abnahme. Das trifft besonders für die Werkstoffe zu, die kein geradliniges Festigkeitsgesetz aufweisen. Aber auch dann, wenn die Höchstlast bei allen Kerbtiefen erreicht wird (geradliniges Festigkeitsgesetz), ergeben sich nach Fig. 6 und 7 gleiche Erscheinungen, die gleichfalls aus der im Kerbgrund voraneilenden Verformung zu erklären sind.

Nun sollte noch eine weitere im gleichen Sinne wirkende Ursache Beachtung finden, deren Wirkung sich mit der ersten überdeckt: Während die zuerst beschriebene, nur bei kerbspröden Stoffen auftretende Wirkung (Fig. 5) sich aus der stofflichen Eigenart herleiten läßt, kann die zweite, allen Werkstoffen eigene Wirkung aus dem plastischen Verformungsmechanismus erklärt werden. Wir kennen ja, wie schon hervorgehoben wurde, am ungekerbten Zugstab die gleichmäßig verteilte Dehnung und die lokale Einschnürdehnung[1]). Erstere ist ursächlich bedingt durch überall verteilt liegende widerstandsschwächere Kristalle, letztere durch einen schwächsten Querschnitt des Stabes. Erstere wirkt sich dispers aus, letztere örtlich, in verhältnismäßig wenigen und großen, in wechselnder symmetrischer Anordnung zur Stabachse auftretenden (banalen) Gleitflächen. Die banalen Gleitflächen sind aus Gründen der Energieersparnis bestrebt, eben zu bleiben. In ihnen tritt nach starkem Gleiten eine Trennfestigkeitsminderung (Zerrüttung)[2]) ein, die schließlich einen Trennungsbruch verursacht und die Größe der Bruchdehnung bedingt. Für ein bestimmtes Maß der Zerrüttung nehmen wir jetzt eine zugehörige Weglänge banaler Gleitung an. Dann entspricht diesem absoluten Maß bei großen Proben eine geringere *prozentuale* Gleitung (Dehnung) als bei kleinen. So ließe sich zwanglos die unterschiedliche Bruchdehnung bei großen und kleinen Proben erklären. Das stimmt jedoch nur, wenn die Verformung bei Einkerbungen nur in einer begrenzten Anzahl von Gleitflächen vor sich geht, denn unter einer Anzahl paralleler Gleitebenen gibt es bei der gekerbten Probe strenggenommen nur eine von geringstem Flächeninhalt.

---

[1]) W. Kuntze, ZS. f. Metallkde. **22**, 14—22, 1930, Mitt. a. d. Materialprüfungsamt, Sonderheft 14, S. 61—71, 1930.

[2]) W. Kuntze, ZS. f. Metallkde. **22**, 264—268, 1930; Mitt. a. d. Materialprüfungsamt, Sonderheft 14, S. 85—91, 1930; ZS. f. Metallkde. **22**, 14—22, 1930; Mitt. a. d. Materialprüfungsamt, Sonderheft 14, S. 61—71, 1930; W. Engel, Die heutige theoretische Grundlage der Materialprüfung der Metalle. Kopenhagen 1931.

Das ist nicht bei der ungekerbten der Fall. Kann sich bei dieser in ungehinderter Weise das Nachbarvolumen an der Bildung paralleler und gleichberechtigter Gleitebenen beteiligen, so ist die gleiche prozentuale Dehnung bei großen wie bei kleinen Proben gewährleistet, ohne daß das Maß der absoluten Gleitung in jeder einzelnen Gleitfläche verändert wird. Voraussetzung hierfür ist, daß die Zahl der Gleitflächen proportional den linearen Abmessungen ist, eine Bedingung, die durchaus glaubhaft erscheint.

Weiterhin entspricht einer bestimmten absoluten Gleitung eine desto größere prozentuale Querdehnung, je größer der Wirkungswinkel der Gleitfläche zur Stabachse wird. Beim ungekerbten Zugstab beträgt dieser Winkel etwa 50°, während er bei der vorliegenden Form gekerbter Proben mit der Einkerbungstiefe erheblich zugenommen hat. Damit erklärt sich dann auch die Zunahme der stets senkrecht zur Stabachse gemessenen Bruchdehnung bei tiefster Einkerbung.

Aus den angeführten Erscheinungen und deren Begründungen ist ersichtlich, daß die experimentelle, plastische Bruchdehnung bei gekerbten Proben nicht mit gleichem Maße zu messen ist wie beim ungekerbten Probestab. Betrachtet man die Gleitung in Richtung der wirksamen Gleitfläche als den eigentlichen Maßstab zur Kennzeichnung der Verformungsfähigkeit, so bemerkt man, daß für kleine und tiefgekerbte Proben die prozentuale Bruchdehnung erheblich zu große Werte ergibt.

Ferner ist die plastische Verformung nicht der mechanischen Ähnlichkeit unterworfen, sobald die Zahl der Gleitflächen künstlich eingeschränkt ist. Das Kicksche Ähnlichkeitsgesetz bezieht sich ja auch nur auf ein möglichst frei verformbares Volumen.

Trennfestigkeit. Jede Probe, auch die ungekerbte, zerreißt nach Überschreitung der Höchstlast schließlich unter Überwindung des Trennwiderstandes, aber eines solchen, welcher um so mehr vom Ursprungswert abgewichen ist, je größer während der Beanspruchung die plastische Verformung war. Je mehr im räumlichen Spannungszustand die Höchstlast ansteigt und sich dem davon unberührten Trennwiderstand nähert, desto näher rückt bei gleichzeitiger Behinderung der Verformung der Trennwiderstand an seinen Ursprungswert die Trennfestigkeit heran. Es ist also das theoretische und praktische Bestreben, die plastische Verformung gänzlich zu unterbinden und die Trennfestigkeit im Ursprungszustand methodisch als Höchstlast zu messen. Daß dies an sich möglich ist, dafür zeugt der bei den elastischen Messungen ermittelte kubische Spannungs-

zustand im Grenzfall tiefster Einkerbung und des Kerbwinkels 0^0 [1]), welcher Schubkräfte nicht duldet.

Die Höchstlast ist deshalb für die Extrapolation auf den Grenzwert Trennfestigkeit besonders geeignet, weil ihr geometrischer Ort für verschiedene Kerbtiefen (als Bruchteil des Kernquerschnitts vom Ganzquerschnitt ausgedrückt) bei gleichem Kerbwinkel und für verschiedene Kerbwinkel bei gleicher Kerbtiefe grundsätzlich die gerade Linie ist. Bei kerbspröden Werkstoffen ist die Höchstlast wegen vorzeitigen örtlichen Anbruchs im Kerbengrund nicht ermittelbar. Diese Störung tritt nicht auf bei sehr kleinen Proben und sehr tiefen Einkerbungen, mit deren Hilfe sich die Gerade annähernd rekonstruieren läßt.

Damit wäre der Ermittlungsgang der Trennfestigkeit geklärt, wenn das Experiment nicht mit einigen, größere Verformungen als erwünscht vortäuschenden Störungen belastet wäre. Daß die nach dem Bruch gemessene prozentuale Querdehnung besonders bei kleinen Proben und bei tieferen Einkerbungen zu hohe Zahlenwerte ergibt und keinen Maßstab für das Gleiten abgibt, wurde im vorigen Absatz erörtert. Die Größe dieser gemessenen Querdehnungen bilden daher keinen Widerspruch für diejenige Voraussetzung der Trennfestigkeitsermittlung, die eine Abnahme der Verformung mit der Tiefe der Einkerbung und der Verringerung des Kerbwinkels bis auf den Wert Null fordert. Es deuten aber auch die bei tiefen Einkerbungen noch sehr tief liegenden Dehnungsgrenzen auf zu große Verformungen hin. Dieselben dürfen nicht überschätzt werden, sie treten — abgesehen von etwaigen gleichen meßtechnischen Einwirkungen wie bei der Bruchquerdehnung — wegen der ungleichmäßigen Beanspruchung des Querschnitts auf, und sind dadurch vermehrt, daß praktisch der Kerbwinkel nicht spitzer gehalten werden kann als 60^0. Diese Störungen wirken aber nur in empfindlicher Weise auf die niederen Dehnungsgrenzen ein, weil hier das Zugdiagramm noch steil verläuft und geringe Dehnungsunterschiede großen Spannungsunterschieden entsprechen. Die Höchstlast, die ja zur Extrapolation auf die Trennfestigkeit verwertet wird, zeigt sich diesen Verformungen gegenüber unempfindlich. Dies Verhalten der Höchstlast liegt in ihrer eigenen Bedingung begründet, nämlich, daß das Zugdiagramm horizontal verläuft und daher innerhalb eines gewissen Verformungsbereichs die Festigkeit nahezu unveränderlich bleibt.

[1]) W. Kuntze, ZS. f. Phys. **72**, 785—792, 1931.

Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse. Die experimentelle Untersuchung der Kerb- oder Gestaltsfrage an einem schematischen Probensystem und nicht an einzelnen herausgegriffenen technischen Kerbformen hat für die Erkenntnis den Vorteil, daß ein besserer Überblick des Zusammenhangs der Erscheinungen gewahrt bleibt. Das vorliegende Probensystem umfaßt den gesamten Bereich zwischen dem linearen und dem polarsymmetrischen Spannungszustand.

Im linearen Spannungszustand wird die höchstgetragene Last durch die übliche Zugfestigkeit bestimmt, im polarsymmetrischen durch die Trennfestigkeit. Die Festigkeitswerte bei Zwischenzuständen liegen auf Kurven, die beiderseits in die genannten Grenzwerte einmünden. Bei zähen Werkstoffen gehen diese Kurven in eine von der Zugfestigkeit zur Trennfestigkeit ansteigende Gerade über. Bei statisch kerbspröden Werkstoffen wirkt sich die Spannungsinhomogenität unter bestimmten stofflichen Bedingungen zu einer Festigkeitsminderung aus (nach unten gebogene Verbindungskurve), die bei mittlerer Kerbtiefe am wirksamsten ist und große Proben stärker anfällt als kleine.

Eine Festigkeitsminderung tritt dann ein, wenn an der stärker beanspruchten Außenzone (Kerbgrund) die Verformungsfähigkeit (Einschnürvermögen) nach Überschreiten der Höchstlastbedingung nicht ausreicht, um auch der inneren Materialzone bis zum Eintritt des äußeren Anrisses die Möglichkeit der Erfüllung der Höchstlastbedingung und der damit verbundenen gleichmäßigen Verformung zu gewährleisten. Ein großes Einschnürvermögen ist folglich stets ein Vorteil für die Bruchsicherheit, hingegen kann eine große gleichmäßige Dehnung oder konventionelle lineare Bruchdehnung Kerbgefahr hervorrufen, wenn sie im Vergleich zur Einschnürdehnung zu groß ist. Da die Einschnürfähigkeit aber bedingt ist durch das Maß der Kohäsionszerrüttung infolge der Verformung, so ist der spröde Bruch eine Folge voraneilender Zerrüttung der Außenzone. Daher bedarf die These der unmittelbaren Überwindung der Kohäsion durch die Spannungsspitzen beim (statisch) spröden Bruch plastischer Körper einer Korrektur: Im Kerbengrund wird auch beim spröden Bruch die Höchstlastbedingung überschritten. Aus der Gefahr der Spannungsunterschiede wird vornehmlich eine solche der Verformungsunterschiede und damit eine solche *örtlicher Kohäsionszerrüttung*. Der Zerrüttungsmechanismus der Trennfestigkeit und das Verhältnis von Zerrüttungsverformung zur Verfestigungsverformung bilden einen notwendigen Ergänzungsbestandteil zur Klärung der Bruchfrage bei inhomogenen Spannungszuständen.

Auch der Fließbeginn liegt infolge ungleichmäßiger Spannungsverteilung bei mittleren Kerbtiefen am tiefsten; die Elastizitätsgrenze ist bei spitzwinkligen Einkerbungen mittlerer Tiefe praktisch gleich Null zu setzen.

Sieht man von der Spannungsinhomogenität als Begleiterscheinung jeder Einkerbung ab, so ist das Kennzeichen des rein räumlichen Einflusses auf die Festigkeit im vorliegenden Probensystem die gerade Verbindungslinie zwischen Zugfestigkeit und Trennfestigkeit.

Eine wichtige Erscheinung innerhalb des inhomogenen Spannungszustandes ist die mechanische Unähnlichkeit der Festigkeit und Verformung bei gestaltsähnlichen Körpern verschiedener Größe. Diejenige der Festigkeit, die nur bei kerbspröden Werkstoffen wirksam wird, ist auf einen absoluten Anteil der sich unterschiedlich verhaltenden Außenschicht zurückzuführen, diejenige der Verformung — abgesehen von der gleichen Inhomogenitätswirkung wie bei der Festigkeit — auf ein von der Körpergröße unabhängiges kritisches Maß banaler Gleitung bis zum Bruch, das bei künstlicher Einschränkung der Gleitebenenzahl bei Einkerbungen im unproportionalen Sinn wirksam wird. Das Kicksche Ähnlichkeitsgesetz beruht dann auf der Voraussetzung, daß die Zahl der Gleitflächen proportional den linearen Abmessungen ist.

Den Kern der vorliegenden Untersuchung bildet die Gesetzmäßigkeit der Festigkeit (Höchstlastgrenze) in der verwendeten Probenreihe. Damit ist neben der früher erworbenen Kenntnis der räumlichen Spannungen unter den gleichen Bedingungen eine weitere Grundlage geschaffen, um das Verhalten der Stoffe im Zustand räumlich angreifender Zugspannungen methodisch nachprüfen zu können.

(Mitteilung aus der Chemisch-Technischen Reichsanstalt.)

Über die Bestimmung des Druckes in Luftstoßwellen.

Von **W. Schneider** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. November 1931.)

In der Luftstoßwelle treten sehr schnelle und starke Druckänderungen auf. Es ist deshalb schlecht möglich, mit einem Membranapparat eine verzerrungsfreie Aufzeichnung des Druckes der Luftstoßwelle zu erhalten. Es wird ein Verfahren zur Berechnung des Druckes aus verzerrten Aufzeichnungen beschrieben. Für diese Druckbestimmung wird für die Membran die allgemeine Bewegungsgleichung

$$\frac{d^2y}{dt^2} + 2\delta\frac{dy}{dt} + c^2y = p(t)$$

angesetzt. Um den zur Berechnung des Druckes erforderlichen ersten und zweiten Differentialquotienten zu erhalten, wird die Wegzeitkurve in eine Fourierreihe entwickelt. Die Bestimmung des Druckes ist auf diese Weise bis auf den Maximaldruck in dem ersten Druckstoß der Luftstoßwelle möglich. Um den Maximaldruck im ersten Druckstoß zu bestimmen, wird ein Maximaldruck angenommen, der durch Extrapolation des durch die Differentiation gewonnenen Druckes ermittelt wird. Die dem gesamten Druckverlauf entsprechende Wegzeitkurve wird berechnet und mit der registrierten verglichen. Ist keine Übereinstimmung der berechneten mit der registrierten Wegzeitkurve vorhanden, dann muß der extrapolierte Maximaldruck der Luftstoßwelle so lange geändert werden, bis eine Übereinstimmung erzielt ist.

Unter „Luftstoßwellen" oder kurz „Stoßwellen" versteht man Schallwellen besonderer (Riemannscher) Art, die bei starken Lufterschütterungen entstehen. Man beobachtet derartige Wellen bei Sprengungen in der Nähe des Sprengherdes. Bei der Luftstoßwelle ist die Dichteänderung gegenüber der Normaldichte der Luft im Gegensatz zu den gewöhnlichen Schallwellen nicht verschwindend klein, sondern sie besitzt endliche Werte. Für die Ausbreitung der Luftstoßwelle können deshalb die Gesetze, die für die Ausbreitung gewöhnlicher Schallwellen gelten, keine Anwendung finden. Die Luftstoßwelle breitet sich nach besonderen Gesetzen aus, sie ändert mit dem Fortschreiten nicht nur ihre Intensität, sondern auch ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit und ihren zeitlichen Verlauf. Erst in einer gewissen Entfernung vom Sprengherde geht die Luftstoßwelle in eine gewöhnliche Schallwelle über.

Die Erforschung der bei Sprengungen entstehenden Luftstoßwelle ist in verschiedener Hinsicht von Bedeutung. In physikalischer Hinsicht kann uns die Erforschung der Luftstoßwelle in der Nähe des Sprengherdes

Aufschluß geben über Zustandsänderungen von Gasen bei so hohen Temperaturen und Drucken, wie wir sie sonst zurzeit noch nicht hervorrufen können. Eine besondere Beachtung haben die Luftstoßwellen in der Geophysik gefunden, seitdem man versucht, die Schichten der höheren Atmosphäre durch Schallwellen zu erforschen. In praktischer Hinsicht ist die Kenntnis der Ausbreitung der Luftstoßwelle nicht nur für die Sprengtechnik wichtig, sondern auch für die Beurteilung von Sicherheitsgrenzen und für die Frage, ob eine bestimmte Gebäudebeschädigung durch Fernwirkung einer Sprengung oder Schadenexplosion oder durch Schießen aus großen Kalibern entstanden sein kann.

Sowohl in physikalischer und geophysikalischer als auch in praktischer Hinsicht ist es von besonderer Bedeutung, neben der leicht meßbaren Fortpflanzungsgeschwindigkeit auch die Intensität und den zeitlichen Verlauf der Luftstoßwelle in Abhängigkeit von der Entfernung vom Sprengherd zu kennen. Da nun bei der Luftstoßwelle so außerordentlich schnelle und eigenartige Druckänderungen vorkommen, wie sie sonst in der Physik und Technik bisher nicht messend verfolgt worden sind, ist eine unmittelbare Benutzung der vorhandenen Meßverfahren zur Aufzeichnung der Luftstoßwellen nicht möglich. Deshalb soll hier ein Verfahren entwickelt werden, das Intensität und zeitlichen Verlauf der Luftstoßwelle zu bestimmen gestattet.

Sprengungen, die für die Erzeugung der Luftstoßwelle notwendig sind, können nur auf großen freien Plätzen vorgenommen werden. Hierdurch ergibt sich für die Aufzeichnung der Luftstoßwelle die Notwendigkeit einer transportablen Apparatur, die handlich und leicht bedienbar sein muß. Apparaturen, die eine große elektrische und optische Ausrüstung besitzen, wie z. B. diejenigen, die prinzipiell auf der Änderung des Widerstandes der Kohle oder dem Auftreten von elektrischen Ladungen an einem Kristall bei Druckbeanspruchung beruhen, scheiden von vornherein aus. Bequem und einfach und deshalb für unsere Zwecke besonders geeignet sind dagegen Membranapparaturen mit Rußschreibern. Bei der Verwendung eines Membranapparates ist es für die verzerrungsfreie Aufzeichnung des auf die Membran wirkenden Druckes notwendig, daß die Eigenfrequenz der Membran höher liegt als die des zu registrierenden Druckes. Bei der Luftstoßwelle ist aber eine ausgesprochene Frequenz nicht vorhanden, so daß es schwierig ist, eine Membran, welche die für eine verzerrungsfreie Aufzeichnung der Luftstoßwelle erforderliche Eigenfrequenz hat, auszuwählen. Um sich ein ungefähres Bild davon machen zu können, wie groß die Eigenfrequenz der Membran für eine verzerrungsfreie Aufzeichnung

der Luftstoßwelle sein müßte, kann der erste Druckanstieg der Luftstoßwelle als eine Viertelwellenlänge angesehen werden. Dieser Druckanstieg erfolgt in einer Zeit, die etwa 10^{-4} sec beträgt oder noch kleiner ist. Für eine verzerrungsfreie Aufzeichnung der Luftstoßwelle müßte also eine Membran verwendet werden, die eine Eigenfrequenz von etwa 3000 Hertz oder eine noch größere besitzt. Membranen mit so hohen Eigenfrequenzen haben aber den Nachteil, daß sie recht unempfindlich sind und daß eine ausreichende Dämpfung praktisch kaum möglich ist. Eine ungedämpfte Membran eignet sich aber für die Registrierung der Luftstoßwelle schlecht, weil sie durch den sehr schnell ansteigenden ersten Druckstoß, der den Druck in dem weiteren Verlauf der Luftstoßwelle weit überragt, im wesentlichen nur zu Eigenschwingungen angeregt wird, denen sich eben merkbar die Luftstoßwelle überlagert. Der eigenartige Verlauf der Luftstoßwelle gestattet also nicht, eine Apparatur mit einer Membran zu verwenden, die den Druckverlauf ohne Verzerrung wiedergibt.

Aus den vorstehenden Gründen mußte auf eine verzerrungsfreie Aufzeichnung der Luftstoßwelle verzichtet werden. Deshalb hat F. Ritter[1]) für die Auswertung verzerrter Aufzeichnungen der Luftstoßwelle eine besondere Einrichtung für eine dynamische Eichung konstruiert. Diese Einrichtung für die dynamische Eichung ermöglicht es, den Maximaldruck der Luftstoßwelle zu bestimmen. Der zeitliche Druckverlauf bleibt dabei in Phase verschoben.

Es ist auch versucht worden, diese Phasenverschiebung rechnerisch zu ermitteln. Man hat sich aber im wesentlichen mit der Feststellung begnügt, daß der erste Druckstoß so schnell ansteigt, daß es für viele Fälle praktisch erlaubt ist, diese Zeit zu vernachlässigen. Hier soll nun der Versuch gemacht werden, den gesamten Druckverlauf einschließlich des ersten Anstiegs aus verzerrten Aufzeichnungen durch Rechnung zu gewinnen.

Für die Aufzeichnung der Luftstoßwelle wurde ein Membranapparat[2]) mit Rußschreiber verwendet. Der Apparat besteht aus einem quaderförmigen, luftdicht abgeschlossenen Kasten. In einer Seite des Kastens sitzt eine runde Holzmembran. In dem Kasten ist die eigentliche Registriervorrichtung untergebracht. Diese besteht aus einer Trommel, die mit berußtem Papier bespannt ist und von einem Federwerk gedreht wird. Durch eine Hebelvorrichtung wird die Bewegung des Mittelpunktes der Membran etwa zehnfach vergrößert auf eine Schreibfeder übertragen, die

[1]) Beiträge zur Physik der freien Atmosphäre, Bd. XII, Heft I, 1925.
[2]) F. Ritter, ZS. d. Ver. d. Ing. **69**, 1527, 1925.

die berußte Trommel berührt. An der Hebelvorrichtung sitzt noch ein Dämpferflügel, der in ein Gefäß mit Öl taucht.

Unter der Einwirkung einer äußeren Kraft, in unserem Falle des Luftdrucks $\bar{p}(t)$, kann man für die Bewegung der Membran die allgemeine Bewegungsgleichung

$$m\frac{d^2y}{dt^2} + 2\bar{\delta}\frac{dy}{dt} + \bar{c}^2 \cdot y = \bar{p}(t) \qquad (1)$$

ansetzen. Es bedeutet y die Abweichung des Mittelpunktes der Membran von der Ruhelage und t die Zeit. $\bar{\delta}$ ist die Dämpfungskonstante und $\bar{c}^2$ die statische Kraft, die erforderlich ist, die Membran um die Längeneinheit aus der Ruhelage abzulenken. Dividieren wir die Gleichung (1) durch m, die Masse der Membran, so erhalten wir

$$\frac{d^2y}{dt^2} + 2\delta\frac{dy}{dt} + c^2y = p(t). \qquad (1\,a)$$

Die Funktion $\bar{p}(t)$ unterscheidet sich von $p(t)$ nur durch einen konstanten Faktor. Bei der graphischen Darstellung einer dieser Funktionen kann deshalb einfach durch Änderung des Maßstabes auf die andere übergegangen werden. Wir können also $p(t)$ ebenso wie $\bar{p}(t)$ als den zeitlichen Druckverlauf auffassen, wenn wir nur dabei berücksichtigen, daß der Funktion $p(t)$ eine andere Einheit zugrunde liegt wie der Funktion $\bar{p}(t)$. Wir werden daher in Zukunft auch $p(t)$ kurz mit „Druckfunktion" bezeichnen. Den späteren Rechnungen legen wir der Einfachheit halber die Gleichung (1a) zugrunde.

Die Aufzeichnung unseres Apparates ist die Wegzeitkurve, die Abweichung (y) des Mittelpunktes der Membran von seiner Ruhelage in Abhängigkeit von der Zeit (t). Nach Gleichung (1a) kann man den Druck aus der Wegzeitkurve berechnen, wenn man die Apparatekonstanten δ und c^2 sowie die erste und zweite Ableitung der Wegzeitkurve kennt. Die Apparatekonstanten können aus der statischen Eichung sowie aus der gedämpften und ungedämpften Eigenschwingung der Membran in bekannter Weise bestimmt werden. Für die Ermittlung der ersten und zweiten Ableitung der Wegzeitkurve können wir verschiedene Wege einschlagen.

Wir können, wie bei den Rücklaufmessungen[1]), aus den Differenzenquotienten die ersten beiden Ableitungen der Wegzeitkurve bilden. Dieses Verfahren weist aber bei der Anwendung auf die Luftstoßwelle Mängel auf, von denen der hauptsächlichste der ist, daß die zweite Ableitung aus

[1]) E. Bollé, Innere Ballistik im Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik. 1928.

der schon mit Fehler behafteten ersten Ableitung gebildet werden muß. Die noch erträglichen Fehler in der ersten Ableitung werden aber in der zweiten oft so groß, daß sie das ganze Resultat entstellen. Die Fehler der zweiten Ableitung machen sich um so mehr bemerkbar, je größere Werte diese gegenüber dem dritten Gliede auf der linken Seite der Gleichung (1a) annimmt. Das Verfahren, aus den Differenzenquotienten der Wegzeitkurve die Ableitungen der Wegzeitkurve zu gewinnen, kann nur Anwendung finden, wenn das erste Glied auf der linken Seite der Gleichung (1a) klein ist gegenüber dem dritten Gliede; d. h. wenn die Wegzeitkurven, wie das bei den Rücklaufmessungen der Fall ist, verhältnismäßig flach verlaufen. Nimmt aber das erste Glied auf der linken Seite der Gleichung (1a) beträchtliche Werte an, verlaufen also die Wegzeitkurven steiler, dann genügt die Genauigkeit dieser Methode nicht mehr.

Da nun bei den Luftstoßwellen in der Regel Teile der Wegzeitkurve sehr steil verlaufen, kann das eben beschriebene Verfahren nur selten angewendet werden. Es wurde deshalb ein anderes Verfahren zur Differentiation der Wegzeitkurve versucht. Hierzu wurde die Wegzeitkurve durch eine Fourierreihe

$$y = \sum_{0}^{n} a_n \cos n\omega t + \sum_{1}^{n} b_n \sin n\omega t \qquad (2)$$

dargestellt. Für die Darstellung der Wegzeitkurve durch eine Fourierreihe fassen wir die ganze Wegzeitkurve als eine Periode auf. Diese Periode wird durch t_0, t_1, $t_2 \ldots t_r$ in r gleiche Zeitintervalle eingeteilt. Die zugehörigen Funktionswerte seien y_0, y_1, $y_2 \cdots y_r$. Der erste Funktionswert y_0 und der letzte y_r müssen stets einander gleich sein. Die Konstanten a_n und b_n der Gleichung (2) berechnet man, wenn die Zahl der äquidistanten Funktionswerte gleich der Zahl der zu bestimmenden Konstanten ist, aus den Gleichungen[1]):

$$\left.\begin{aligned} r\,a_n &= \sum_{i=0}^{r-1} y_i \cos n t_i; \text{ für } n = 0 \text{ und } n = \frac{r}{2}, \\ \frac{r}{2} a_n &= \sum_{i=0}^{r-1} y_i \cos n t_i; \text{ für } n = 1, 2, 3 \ldots, \frac{r}{2} - 1, \\ \frac{r}{2} b_n &= \sum_{i=0}^{r-1} y_i \sin n t_i; \text{ für } n = 1, 2, 3 \ldots, \frac{r}{2} - 1. \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Soll nun die Annäherung der Wegzeitkurve an eine Fourierreihe genügend genau sein, so muß r so groß gewählt werden, daß innerhalb eines jeden

[1]) C. Runge u. H. König, Numerisches Rechnen. Berlin 1924.

Zeitintervalls kein für die Wegzeitkurve charakteristisches Maximum oder Minimum liegt. Dieses hat zur Folge, daß man bei der Entwicklung einer Wegzeitkurve in eine Fourierreihe zuweilen bis $r = 48$ gehen muß. Bei so vielen Gliedern ist aber, wie man aus den Gleichungen (3) ersieht, die zu leistende Rechenarbeit zur Bestimmung der Koeffizienten a_n und b_n ganz erheblich und praktisch kaum zu bewältigen, wenn man nicht gewisse Rechenvorteile ausnutzt. Solche Rechenvorteile ergeben sich, wenn man r, die Anzahl der äquidistanten Funktionswerte, zunächst durch 2 teilbar wählt. Es ist nämlich dann

$$\left.\begin{aligned} \cos n t_i &= \cos n t_{r-i}, \\ \sin n t_i &= -\sin n t_{r-i}. \end{aligned}\right\} \tag{3a}$$

Die Funktionswerte y_i und y_{r-i}, die gleichweit von den Enden der Periode entfernt sind, sind also nach den Gleichungen (3) und (3a) mit demselben Absolutwert des Kosinus bzw. Sinus zu multiplizieren. Fassen wir also die Funktionswerte, die gleichweit von den Enden der Periode entfernt sind, mit Hilfe der Gleichungen (3a) zusammen, so gehen die Gleichungen (3) über in:

$$\left.\begin{aligned} r\,a_n &= \sum_{i=0}^{r/2} s_i \cos n t_i; \quad \text{für } n = 0 \text{ und } n = \frac{r}{2}, \\ \left.\begin{aligned} \frac{r}{2} a_n &= \sum_{i=0}^{r/2} s_i \cos n t_i, \\ \frac{r}{2} b_n &= \sum_{i=0}^{r/2} d_i \sin n t_i, \end{aligned}\right\} &\text{ für } n = 1, 2, 3 \ldots, \frac{r}{2} - 1. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

In den Gleichungen (4) bedeutet

$$\begin{aligned} s_i &= y_i + y_{r-i}, \\ d_i &= y_i - y_{r-i}. \end{aligned} \tag{4a}$$

In den Gleichungen (4) läuft i durch die Zusammenfassung von je zwei Funktionswerten nur noch von $i = 0$ bis $i = r/2$. Die Zahl der zu bildenden Produkte ist also gegenüber den Gleichungen (3) auf die Hälfte reduziert. Wählen wir jetzt r auch durch 4 teilbar, so gelten die folgenden Gleichungen, die nochmals die Zusammenfassung je zweier Glieder der Summen (4) gestatten:

$$\left.\begin{aligned} \cos n t_i &= -\cos n t_{\frac{r}{2}-i} && \text{für ungerade } n, \\ \cos n t_i &= \cos n t_{\frac{r}{2}-i} && \text{„ gerade } n, \\ \sin n t_i &= \sin n t_{\frac{r}{2}-i} && \text{„ ungerade } n, \\ \sin n t_i &= -\sin n t_{\frac{r}{2}-i} && \text{„ gerade } n. \end{aligned}\right\} \tag{4b}$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung (4b) lassen sich die Gleichungen (4) wie folgt schreiben:

$$\left.\begin{aligned} r\,a_n &= \sum_{i=0}^{r/4} \mathfrak{s}_i \cos n t_i; \quad \text{für } n = 0 \text{ und } n = \frac{r}{2}, \\ \frac{r}{2} a_n &= \sum_{i=0}^{r/4} \mathfrak{d}_i \cos n t_i; \quad \text{für ungerade } n, \\ \frac{r}{2} a_n &= \sum_{i=0}^{r/4} \mathfrak{s}_i \cos n t_i; \quad \text{für gerade } n, \\ \frac{r}{2} b_n &= \sum_{i=0}^{r/4} \sigma_i \sin n t_i; \quad \text{für ungerade } n, \\ \frac{r}{2} b_n &= \sum_{i=0}^{r/4} \delta_i \sin n t_i; \quad \text{für gerade } n. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

In den Gleichungen bedeutet:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{s}_i &= s_i + s_{\frac{r}{2}-i}, \\ \mathfrak{d}_i &= s_i - s_{\frac{r}{2}-i}, \\ \sigma_i &= d_i + d_{\frac{r}{2}-i}, \\ \delta_i &= d_i - d_{\frac{r}{2}-i}. \end{aligned}\right\} \tag{5a}$$

In den Gleichungen (5) läuft i von 0 bis $r/4$. Es ist also in diesen Gleichungen gegenüber den ursprünglichen Gleichungen (3) nur noch der vierte Teil der Produkte zu bilden. Eine weitere Vereinfachung, die besonders bei großem n von Bedeutung ist, läßt sich erzielen, wenn man r auch durch 8 teilbar wählt. Hierbei ist allerdings für ungerade n keine einfache Zusammenfassung mehr möglich. Für gerade n dagegen gelten die folgenden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \cos n t_i &= -\cos n t_{\frac{r}{4}-i}, \quad \text{für } n = 2, 6, 10, 14 \ldots, \frac{r}{2} - 2, \\ \cos n t_i &= \cos n t_{\frac{r}{4}-i}, \quad \text{für } n = 4, 8, 12, 16 \ldots, \frac{r}{2} - 4, \\ \sin n t_i &= \sin n t_{\frac{r}{4}-i}, \quad \text{für } n = 2, 6, 10, 14 \ldots, \frac{r}{2} - 2, \\ \sin n t_i &= -\sin n t_{\frac{r}{4}-i}, \quad \text{für } n = 4, 8, 12, 16 \ldots, \frac{r}{2} - 4. \end{aligned}\right\} \tag{5b}$$

Schreibt man ferner:

$$\left.\begin{aligned} S_i &= \mathfrak{s}_i + \mathfrak{s}_{\frac{r}{4}-i}, \\ D_i &= \mathfrak{s}_i - \mathfrak{s}_{\frac{r}{4}-i}, \\ S'_i &= \delta_i + \delta_{\frac{r}{4}-i}, \\ D'_i &= \delta_i - \delta_{\frac{r}{4}-i}, \end{aligned}\right\} \tag{5c}$$

so gehen die Gleichungen für die Bestimmung der Fourierkoeffizienten a_n und b_n in die folgenden über:

$$\left.\begin{aligned} r\,a_n &= \sum_{i=0}^{r/8} S_i \cos n t_i \quad \text{für } n = 0 \text{ und } n = \frac{r}{2}, \\ \frac{r}{2} a_n &= \sum_{i=0}^{r/4} \mathfrak{d}_i \cos n t_i, \\ \frac{r}{2} b_n &= \sum_{i=0}^{r/4} \sigma_i \sin n t_i, \end{aligned}\right\} \text{für ungerade } n,$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{r}{2} a_n &= \sum_{i=0}^{r/8} D_i \cos n t_i, \\ \frac{r}{2} b_n &= \sum_{i=0}^{r/8} S'_i \sin n t_i, \end{aligned}\right\} \text{für } n = 2, 6, 10, 14 \ldots, \frac{r}{2} - 2,$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{r}{2} a_n &= \sum_{i=0}^{r/8} S_i \cos n t_i, \\ \frac{r}{2} b_n &= \sum_{i=0}^{r/8} D'_i \sin n t_i, \end{aligned}\right\} \text{für } n = 4, 8, 12 \ldots, \frac{r}{2} - 4. \tag{6a}$$

In den letzten vier Gleichungen von (6a) läuft i nur noch von 0 bis $r/8$.

Ist also r durch 4 teilbar, so ergeben sich bei der Berechnung der Fourierkoeffizienten a_n und b_n erhebliche Rechenvorteile, die darauf beruhen, daß sich die Absolutwerte der Kosinus- und Sinusgrößen in den vier Quadranten wiederholen. Es ist deshalb möglich, für die nach den Gleichungen (3) auszuführenden Multiplikationen mehrere Funktionswerte zusammenzufassen und die Zahl der zu bildenden Produkte auf den vierten Teil zu vermindern [s. Gleichungen (5)]. Die Zahl der zu bildenden Produkte läßt sich, wenigstens für gerade n, noch weiter verringern, wenn man r nicht nur durch 4, sondern auch durch 8 teilbar wählt. Man kommt dann zu den noch einfacheren Gleichungen (6a).

Eine weitere Vereinfachung kann man aus den folgenden Gleichungen ableiten:

$$\left.\begin{aligned} \cos\left(\frac{r}{2}-n\right)t_i &= \cos\frac{r}{2}t_i\ \cos n t_i + \sin\frac{r}{2}t_i\ \sin n t_i, \\ \sin\left(\frac{r}{2}-n\right)t_i &= \sin\frac{r}{2}t_i\cdot\cos n t_i - \cos\frac{r}{2}t_i\cdot\sin n t_i. \end{aligned}\right\} \quad (6\,b)$$

Für alle Werte von i ist $\sin\frac{r}{2}t_i = 0$. Für $\cos\frac{r}{2}t_i$ gelten dagegen die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \cos\frac{r}{2}t_i &= -1, \text{ für ungerade } i, \\ \cos\frac{r}{2}t_i &= +1, \text{ für gerade } i. \end{aligned}\right\} \quad (6\,c)$$

Daraus folgt

$$\left.\begin{aligned} &\left.\begin{aligned} \cos\left(\frac{r}{2}-n\right)t_i &= -\cos n t_i, \\ \sin\left(\frac{r}{2}-n\right)t_i &= \sin n t_i, \end{aligned}\right\} \text{ für ungerade } i, \\ &\left.\begin{aligned} \cos\left(\frac{r}{2}-n\right)t_i &= \cos n t_i, \\ \sin\left(\frac{r}{2}-n\right)t_i &= -\sin n t_i. \end{aligned}\right\} \text{ für gerade } i. \end{aligned}\right\} \quad (6\,d)$$

Bei der Berechnung der Koeffizienten a_n und $a_{\frac{r}{2}-n}$ kommen unter Berücksichtigung der Gleichungen (6d) absolut genommen dieselben Produkte vor. Nur das Vorzeichen ist bei ungeraden i entgegengesetzt. Dasselbe gilt für die Produkte, die für die Berechnung von b_n und $b_{\frac{r}{2}-n}$ zu bilden sind, nur daß hier das Vorzeichen bei geradem i wechselt. Alle diese Rechenvorteile für die Berechnung der Koeffizienten a_n und b_n sind in Rechenschemata zusammengefaßt worden. Solche Rechenschemata wurden für $r = 24$, $r = 36$ und $r = 48$ ausgearbeitet und sind dem von Runge und König für $r = 12$ angegebenen nachgebildet worden. Hier soll an einem dieser Schemata, und zwar an dem für $r = 24$, der Gang der Rechnung und seine Nutzbarmachung für die Berechnung des Druckes aus der Wegzeitkurve gezeigt werden.

In den Gleichungen (6a) kommen die Größen $\mathfrak{d}$, σ, S, D, S' und D' — der Index i ist fortgelassen worden — vor. Diese setzen sich, wie aus den Gleichungen (4a), (5a) und (5c) hervorgeht, aus den entsprechenden Funktionswerten y_0, y_1, $y_2 \cdots y_{r-1}$ durch Addition bzw. Subtraktion zusammen. Um diese Additionen und Subtraktionen bequem ausführen

Rechenschema.

	Ordinaten														Summen s								Summen s			
	y_0	y_1 y_{23}	y_2 y_{22}	y_3 y_{21}	y_4 y_{20}	y_5 y_{19}	y_6 y_{18}	y_7 y_{17}	y_8 y_{16}	y_9 y_{15}	y_{10} y_{14}	y_{11} y_{13}	y_{12}		s_0 s_{12}	s_1 s_{11}	s_2 s_{10}	s_3 s_9	s_4 s_8	s_5 s_7	s_6		s_0 s_6	s_1 s_5	s_2 s_4	s_3
Summen s Differenzen d	s_0	s_1 d_1	s_2 d_2	s_3 d_3	s_4 d_4	s_5 d_5	s_6 d_6	s_7 d_7	s_8 d_8	s_9 d_9	s_{10} d_{10}	s_{11} d_{11}	s_{12}	Summen s Differenzen $\mathfrak{d}$	s_0 $\mathfrak{d}_0$	s_1 $\mathfrak{d}_1$	s_2 $\mathfrak{d}_2$	s_3 $\mathfrak{d}_3$	s_4 $\mathfrak{d}_4$	s_5 $\mathfrak{d}_5$	s_6	Summen S Differenzen D	S_0 D_0	S_1 D_1	S_2 D_2	S_3
															Differenzen d								Differenzen δ			
																d_1 d_{11}	d_2 d_{10}	d_3 d_9	d_4 d_8	d_5 d_7	d_6			δ_1 δ_5	δ_2 δ_4	δ_3
														Summen σ Differenzen δ		σ_1 δ_1	σ_2 δ_2	σ_3 δ_3	σ_4 δ_4	σ_5 δ_5	σ_6	Summen S' Differenzen D'		S'_1 D'_1	S'_2 D'_2	S'_3

Schema für die Berechnung der Koeffizienten.

	Kosinusglieder														Sinusglieder											
cos 0°	S_0 S_2	S_1 S_3	$\mathfrak{b}_0$		D_0		$\mathfrak{b}_0$ $-\mathfrak{b}_4$		S_0	$-S_3$	$\mathfrak{b}_0$		D_0	D_2		σ_6	S'_3			σ_2 $-\sigma_6$				σ_6	S'_1	S'_3
cos 15°				$\mathfrak{b}_1$								$\mathfrak{b}_5$			σ_5								σ_1			
cos 30°			$\mathfrak{b}_2$			D_1					$-\mathfrak{b}_2$					σ_4		S'_2			D'_1	D'_2		$-\sigma_4$		
cos 45°				$\mathfrak{b}_3$			$\mathfrak{b}_1$ $-\mathfrak{b}_3$ $-\mathfrak{b}_5$					$-\mathfrak{b}_3$			σ_3				σ_1 σ_3 $-\sigma_5$				$-\sigma_3$			
cos 60°			$\mathfrak{b}_4$		D_2				$-S_2$	S_1	$\mathfrak{b}_4$					σ_2	S'_1							σ_2		
cos 75°				$\mathfrak{b}_5$								$\mathfrak{b}_1$			σ_1								σ_5			
Summen	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Summe I + II . .	$24\,a_0$		$12\,a_1$		$12\,a_2$		$12\,a_3$		$12\,a_4$		$12\,a_5$				$12\,b_1$		$12\,b_2$		$12\,b_3$		$12\,b_4$		$12\,b_5$			
Differenz I — II .	$24\,a_{12}$		$12\,a_{11}$		$12\,a_{10}$		$12\,a_9$		$12\,a_8$		$12\,a_7$		$12\,a_6$		$12\,b_{11}$		$12\,b_{10}$		$12\,b_9$		$12\,b_8$		$12\,b_7$		$12\,b_6$	

zu können, werden die Funktionswerte y_0, y_1, $y_2 \cdots y_{23}$ „gefaltet", d. h. sie werden in zwei Zeilen geschrieben, wie das in der Rubrik „Ordinaten y" des Schemas geschehen ist. Die Summen s bzw. die Differenzen d [s. die Gleichungen (4a)] werden durch Addition bzw. Subtraktion der übereinanderstehenden Ordinaten gebildet. Es ist z. B. $s_3 = y_3 + y_{21}$ und $d_3 = y_3 - y_{21}$. Durch „Faltung" der Summen s und der Differenzen d werden dann, wie aus dem Schema zu ersehen ist, durch Addition bzw. Subtraktion der übereinanderstehenden Werte von s bzw. d die Summen $\mathfrak{s}$ und σ bzw. die Differenzen $\mathfrak{d}$ und δ gebildet. Es ist also z. B. $\mathfrak{s}_2 = s_2 + s_{10}$, $\mathfrak{d}_2 = s_2 - s_{10}$, $\sigma_5 = d_5 + d_7$ und $\delta_5 = d_5 - d_7$. Durch eine nochmalige „Faltung" der Summen $\mathfrak{s}$ und der Differenzen δ, die aber nur möglich ist, wenn wir r durch 8 teilbar wählen, erhalten wir nach unserem Schema die Summen S und S' sowie die Differenzen D und D'. Hiermit sind alle Werte bekannt, um nach den Gleichungen (6) die Koeffizienten der Fourierreihe zu berechnen. Es ist nur noch erforderlich, die Summen bzw. Differenzen $\mathfrak{d}$, σ, S, D, S' und D' mit den Kosinus- bzw. Sinuswerten, die durch die Gleichungen (6) bestimmt sind, zu multiplizieren. Für die bequeme Ausführung dieser Multiplikation verwenden wir unser Rechenschema. Die Summen bzw. Differenzen sind in das Schema, wie angegeben, einzutragen. Die in dem Schema in der ersten Spalte von links stehenden Kosinuswerte sollen bedeuten, daß die Summen bzw. Differenzen jeder wagerechten Zeile mit dem in dieser Zeile stehenden Kosinuswerte zu multiplizieren sind. Addiert man die nach der Multiplikation erhaltenen Werte in einer jeden senkrechten Spalte, so erhält man die Summen I und II, aus denen man an Hand des Schemas die 24- bzw. 12fachen Werte der Koeffizienten a_n und b_n durch Addition oder Subtraktion berechnen kann.

Hiermit ist gezeigt worden, wie sich die praktisch kaum zu bewältigende Rechenarbeit bei der Entwicklung einer Wegzeitkurve in eine Fourierreihe durch ein Schema vereinfacht. Empfehlenswert ist, bei der Berechnung eine Rechenmaschine zu verwenden, weil sich dann nicht so leicht Rechenfehler einschleichen.

Um nun die Entwicklung der Wegzeitkurve in eine Fourierreihe für die Berechnung des Druckes nutzbar zu machen, bilden wir die erste und zweite Ableitung der Gleichung (2)

$$\left.\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= \sum_1^n - n\omega a_n \sin n\omega t + \sum_1^n n\omega b_n \cos n\omega t, \\ \frac{d^2y}{dt^2} &= \sum_1^n - n^2\omega^2 a_n \cos n\omega t + \sum_1^n - n^2\omega^2 b_n \sin n\omega t. \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen (2) und (7) geht die Gleichung (1a) über in

$$p(t) = \sum_{0}^{n} a'_n \cos n\omega t + \sum_{1}^{n} b'_n \sin n\omega t, \tag{8}$$

wo a'_n und b'_n durch folgende Gleichungen gegeben sind:

$$a'_n = a_n(c^2 - n^2\omega^2) + 2\delta n\omega b_n, \tag{8a}$$

$$b'_n = b_n(c^2 - n^2\omega^2) - 2\delta n\omega a_n. \tag{8b}$$

Da es nun algebraisch dieselbe Aufgabe ist, eine Funktion in Sinuswellen zu zerlegen oder die Sinuswellen zu einer Funktion zusammenzusetzen, so können wir jetzt das Rechenschema, das wir vorher zur Zerlegung der Wegzeitkurve in Sinuswellen verwendet haben, auch zur Berechnung des Druckverlaufes nach Gleichung (8), wo es sich um das Zusammensetzen einer Funktion aus Sinuswellen handelt, benutzen. Hierzu müssen wir die Koeffizienten a'_n und b'_n wie folgt „falten":

a'_0	a'_1	a'_2	a'_3	a'_4	a'_5	a'_6
a'_{12}	a'_{11}	a'_{10}	a'_9	a'_8	a'_7	
$\mathfrak{s}_0$	$\mathfrak{s}_1$	$\mathfrak{s}_2$	$\mathfrak{s}_3$	$\mathfrak{s}_4$	$\mathfrak{s}_5$	$\mathfrak{s}_6$
$\mathfrak{d}_0$	$\mathfrak{d}_1$	$\mathfrak{d}_2$	$\mathfrak{d}_3$	$\mathfrak{d}_4$	$\mathfrak{d}_5$.	

Durch die Addition bzw. Subtraktion der übereinanderstehenden Koeffizienten a'_n erhalten wir hier die Summen $\mathfrak{s}$ bzw. die Differenzen $\mathfrak{d}$ so, wie wir vorhin dieselben aus den Summen s erhalten haben. Die Summen σ und die Differenzen δ werden hier entsprechend aus den Koeffizienten b_n gebildet, indem wir sie wie nachstehend „falten":

b'_1	b'_2	b'_3	b'_4	b'_5	b'_6
b'_{11}	b'_{10}	b'_9	b'_8	b'_7	
σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	σ_5	σ_6
δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5.	

Die Summen S und S' sowie die Differenzen D und D' werden aus den Summen $\mathfrak{s}$ und Differenzen δ genau so bestimmt, wie es unser Schema für die Entwicklung der Wegzeitkurven in eine Fourierreihe zeigt. Wir müssen hierbei nur beachten, daß die hier aus den Koeffizienten a'_n und b'_n abgeleiteten Summen und Differenzen ganz andere Zahlenwerte darstellen, als diejenigen, die wir bei der Entwicklung der Wegzeitkurve in eine Fourierreihe aus den Funktionswerten y_0, $y_1 \cdots y_{r-1}$ abgeleitet haben. Wir haben lediglich dieselbe Bezeichnung gewählt, weil die Rechenmethode genau dieselbe bleibt und sich nur die Zahlenwerte für die einzelnen Größen

ändern. Aus den Summen I und II unseres Schemas erhalten wir beim Zerlegen einer Funktion in Sinuswellen die Koeffizienten a_n und b_n. Beim Zusammensetzen einer Funktion aus Sinuswellen erhalten wir durch Addition bzw. Subtraktion der Summen I und II die Werte s_i' und d_i'. Aus den Werten s_i' und d_i' kann man dann die Werte für den Druck bestimmen. Hierzu schreiben wir die s_i' und d_i' wie folgt untereinander.

s_0'	s_1'	s_2'	s_3'	s_4'	s_5'	s_6'	s_7'	s_8'	s_9'	s_{10}'	s_{11}'	s_{12}'
	d_1'	d_2'	d_3'	d_4'	d_5'	d_6'	d_7'	d_8'	d_9'	d_{10}'	d_{11}'	
p_0	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6	p_7	p_8	p_9	p_{10}	p_{11}	p_{12}
	p_{23}	p_{22}	p_{21}	p_{20}	p_{19}	p_{18}	p_{17}	p_{16}	p_{15}	p_{14}	p_{13}	

Durch Addition der übereinanderstehenden Werte s_i' und d_i' erhalten wir die Druckwerte $p\,(t_0)$ bis $p\,(t_{r/2})$, also in unserem Beispiel bis $p\,(t_{12})$. Durch Subtraktion der Werte d_i' von den darüberstehenden Werten s_i' erhalten wir die Druckwerte $p\,(t_{\frac{r}{2}+1})$ bis $p\,t_{(r-1)}$, also in unserem Beispiel die Druckwerte $p\,(t_{13})$ bis $p\,(t_{23})$. Der Einfachheit halber schreiben wir hier anstatt $p\,(t_i)$ nur p_i.

Trägt man die äquidistanten Druckwerte auf Koordinatenpapier auf und legt eine Kurve durch die aufgetragenen Punkte, so gibt diese Kurve den Druckverlauf an. Mit diesem Verfahren konnte der zeitliche Verlauf des Luftdruckes recht gut bestimmt und eine wertvolle Einsicht in den zeitlichen Verlauf der Luftstoßwelle geschaffen werden. Insbesondere eignete sich dieses Verfahren zur Bestimmung des Druckverlaufes in größerem Abstand vom Sprengherd. Jedoch ergab in der Nähe des Sprengherdes die Bestimmung des ersten positiven Druckmaximums, das zugleich der Maximaldruck in der Luftstoßwelle ist, keine zufriedenstellenden Werte. Aus dem mit der eben beschriebenen Methode gewonnenen Druckverlauf kann man wohl mit Sicherheit schließen, daß der Druck in einer außerordentlich kurzen Zeit in etwa 10^{-4} sec sein Maximum erreicht und daß er, wenn auch nicht ganz so schnell, wie er ansteigt, so doch jedenfalls sehr schnell wieder abfällt. Wir haben es hier also mit einer außerordentlich schnellen Druckänderung zu tun, und diese richtig zu erfassen, bietet sehr große Schwierigkeiten. Die alleinige Anwendung unserer für den allgemeinen Druckverlauf — abgesehen vom Maximaldruck — ausreichenden Methode versagt hier, weil die außerordentlich schnelle Druckänderung eine außerordentlich große Beschleunigung der Membran bewirkt. Diese große Beschleunigung kann man aber nicht genau genug aus der Wegzeitkurve

bestimmen. Das liegt daran, daß die äquidistanten Funktionswerte der Wegzeitkurve nicht so dicht aufeinanderfolgen dürfen, wie es für die starke Krümmung an der dem Maximaldruck entsprechenden Stelle der Wegzeitkurve notwendig wäre. Läßt man nämlich die äquidistanten Funktionswerte zu dicht aufeinanderfolgen, so nehmen die höheren Glieder der Fourierreihe, die in der Wegzeitkurve nur kleine unbedeutende Korrektionen darstellen, durch die zweimalige Differentiation erhebliche Werte an, die aber mit einem sehr großen Fehler behaftet sind und deshalb die Berechnung des Druckes fälschen. Andererseits wird wohl bei größerem Abstand der äquidistanten Funktionswerte dieser Fehler vermieden, aber es wird dann nicht der starken Krümmung der Wegzeitkurve bei der Darstellung durch eine Fourierreihe genügend Rechnung getragen. Man sieht also schon hieraus, daß so außerordentliche schnelle Druckänderungen, wie sie bei dem ersten Druckmaximum in der Luftstoßwelle auftreten, allein mit der eben entwickelten Methode nicht erfaßt werden können.

Für die Bestimmung des Maximaldruckes ist deshalb ein anderer, ein indirekter Weg eingeschlagen worden. Wir gehen dabei von folgenden Betrachtungen aus. Wir nehmen einen Druck an, der in seiner Abhängigkeit von der Zeit t durch die Gleichung

$$p = Be^{-\alpha t} + b \tag{8c}$$

gegeben ist. Diese Gleichung entspricht ungefähr dem tatsächlichen Druckverlauf im ersten Teile der Luftstoßwelle. Dieser Druck soll auf eine bestimmte Membran wirken, und es wird dann gefragt: wie verläuft die Wegzeitkurve bei einem bestimmten Maximaldruck und einem bestimmten zeitlichen Verlauf des Druckes, ferner, wie ändert sich die Wegzeitkurve, wenn der zeitliche Druckverlauf ziemlich derselbe bleibt, der Maximaldruck sich aber ändert? Die Antwort auf diese Fragen erhält man durch Betrachtung der Fig. 1. In dieser Figur ist p in Abhängigkeit von der Zeit t nach Gleichung (8c) graphisch dargestellt, und zwar ist b bei allen drei Druckkurven konstant gelassen. Durch Änderung von B ändert sich dann auch der angenommene Maximaldruck. α wurde so gewählt, daß der Schnitt mit der Zeitachse immer an ein und derselben Stelle erfolgt. Hierdurch wurde ein ungefähr gleicher Druckverlauf bei allen drei Druckkurven erzielt. Die zu den Druckkurven gehörigen Wegzeitkurven wurden nach der Gleichung

$$y = \frac{b}{c^2} + \frac{B}{r}e^{-\alpha t} - \left[\frac{b}{c^2} + \frac{B}{r}\right]e^{-\delta t}[\cos\omega_0 t - \operatorname{tg}\varphi \sin\omega_0 t] \tag{8d}$$

berechnet und ebenfalls in der Fig. 1 graphisch dargestellt. Die in der Gleichung (8d) vorkommenden Größen $\operatorname{tg}\varphi$ und r sind durch folgende Gleichung gegeben:

$$\operatorname{tg}\varphi = -\frac{1}{2\delta\omega_0}\left(\frac{br c^2 + B r c^2 - \alpha^2 c^2 B}{br + Bc^2}\right) - \frac{\delta^2 - \omega_0^2}{2\delta\omega_0},$$

$$r = \alpha^2 - 2\delta\alpha + c^2.$$

Aus der Fig. 1 ist zu ersehen, daß bei der Änderung des Maximaldruckes der dargestellten Druckkurven sich der ansteigende Teil der Wegzeitkurve

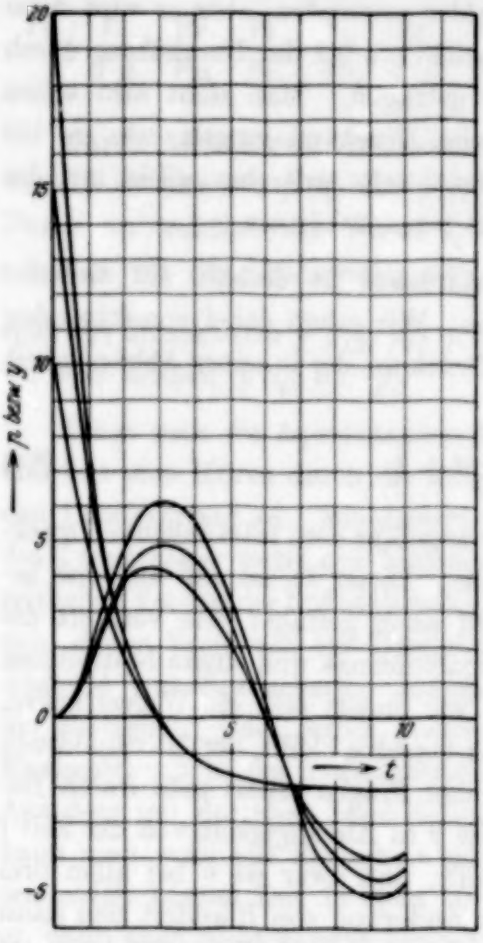


Fig. 1.
Die Abhängigkeit der Wegzeitkurve vom Maximaldruck bei angenähert gleichem zeitlichen Verlauf des Druckes.

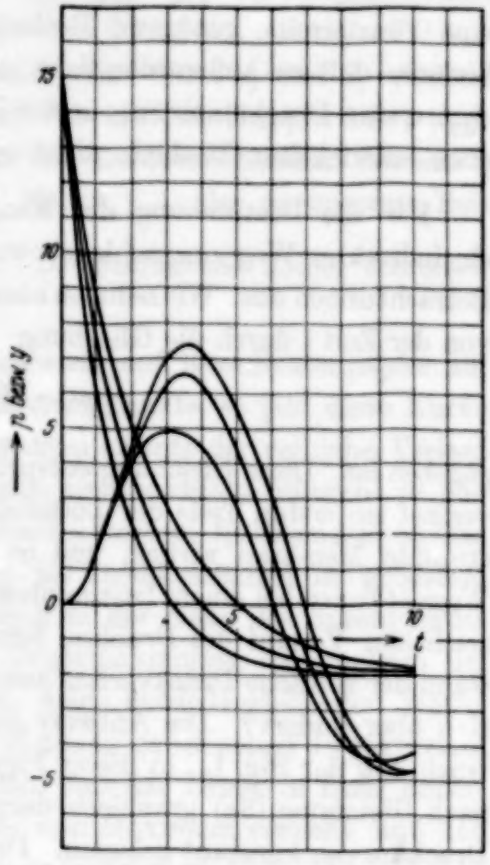


Fig. 2.
Die Abhängigkeit der Wegzeitkurve vom Druckverlauf bei konstantem Maximaldruck.

nur sehr wenig ändert. Die Änderungen sind selbst bei größeren Änderungen des Maximaldruckes sehr gering. Man sieht also auch hieraus, daß unsere Methode, aus dem ersten ansteigenden Teil der Wegzeitkurve den Maximaldruck der Luftstoßwelle nur einigermaßen genau zu bestimmen, versagen

muß. Gleichzeitig zeigt aber die Fig. 1 auch, daß das Maximum der Wegzeitkurve durch die Größe des Maximaldruckes erheblich beeinflußt wird. Die hier auftretenden Änderungen der Wegzeitkurve bei Änderung des Maximaldruckes sind so groß, daß, wenn diese einer Methode zur Bestimmung des Maximaldruckes zugrunde gelegt werden, die wünschenswerte Genauigkeit in der Erfassung des Maximaldruckes der Luftstoßwelle zu erwarten ist. Deshalb beruht das jetzt zu entwickelnde Verfahren darauf, aus dem Maximum der Wegzeitkurve den Maximaldruck der Luftstoßwelle zu bestimmen.

Das Maximum der Wegzeitkurve wird aber nun nicht allein durch den Maximaldruck beeinflußt, sondern auch noch von dem zeitlichen Verlauf des Druckes. Bei der Luftstoßwelle bedarf der mehr oder minder steile Abfall des Maximaldruckes auf Null und der darauf folgende Übergang ins Negative noch einer besonderen Betrachtung. Wir nehmen wieder einen Druckverlauf nach Gleichung (8c) an. Die Größen B und b lassen wir konstant. Durch die Änderung von α wird ein mehr oder minder steiler Abfall des Druckes erzielt. Es ist nun die Frage: wie ändert sich die Wegzeitkurve bei einer solchen Änderung des Druckabfalles? Die Antwort auf die Frage ist in der Fig. 2 enthalten. Bei den drei dargestellten Druckkurven ist der Maximaldruck derselbe. Der Abfall des Druckes erfolgt bei jeder Kurve anders, und zwar erfolgt der Schnitt der einzelnen Druckkurven mit der Zeitachse an verschiedenen Stellen. Die zugehörigen Wegzeitkurven zeigen nun, daß das Maximum der Wegzeitkurve um so größer wird, je weiter der Schnittpunkt der Druckkurve mit der Zeitachse von Null entfernt liegt. Das Maximum der Wegzeitkurve wird also bei konstantem Maximaldruck durch einen flacheren Abfall des Druckes in etwa derselben Weise wie durch einen höheren Maximaldruck bei angenähert gleichem zeitlichen Druckverlauf beeinflußt (vgl. die beiden Fig. 1 und 2). Wir müssen deshalb, um entscheiden zu können, ob ein Maximum der Wegzeitkurve von einem höheren Maximaldruck oder von einem geänderten Druckverlauf herrührt, für den Druckverlauf, also im wesentlichen für den Schnittpunkt der Druckkurve mit der Zeitachse, noch ein besonderes Kriterium haben. Dieses Kriterium haben wir in dem auf den ersten Anstieg folgenden Abfall der Wegzeitkurve. Der mehr oder minder steile Abfall der Druckkurve bewirkt nämlich nicht nur eine Änderung des Maximums der Wegzeitkurve, sondern er bewirkt auch eine beträchtliche Änderung des auf das Maximum folgenden Abfalles der Wegzeitkurve (s. Fig. 2). Dieser Abfall der Wegzeitkurve wird nur sehr wenig durch den Maximaldruck, dagegen aber ganz charakteristisch durch den Druckverlauf be-

einflußt. Den Einfluß des Druckabfalles auf das Maximum der Wegzeitkurve braucht man nicht zu berücksichtigen, wenn man den Schnittpunkt der Druckkurve mit der Zeitachse durch ein anderes Verfahren genau genug bestimmen kann. Für die hier vorliegenden Fälle können wir den Schnittpunkt der Druckkurve mit der Zeitachse genügend genau durch Differentiation der Wegzeitkurve bestimmen.

Wir gehen nun dazu über, ein Verfahren zur Bestimmung des Maximaldruckes der Luftstoßwelle zu entwickeln, das die Vorteile ausnutzt, die das Maximum der Wegzeitkurve zur Bestimmung des Maximaldruckes bietet (s. Fig. 1). Wir gehen dabei von dem durch die Differentiation gewonnenen Druckverlauf aus. Dieser Druckverlauf ist, wie wir gesehen haben, genügend genau bestimmt mit Ausnahme des Maximaldruckes, der mit erheblichen Fehlern behaftet ist. Für den Maximaldruck nehmen wir einen Wert an, der sich durch Extrapolation aus den anschließenden sicher bestimmten Druckwerten ergibt. Diesen Druckverlauf entwickeln wir in eine Fourierreihe. Die Gleichung (1a) können wir dann schreiben:

$$\frac{d^2y}{dt^2} + 2\delta\frac{dy}{dt} + c^2 y = \sum_0^n \bar{a}_n \cos n\omega t + \sum_1^n \bar{b}_n \sin n\omega t. \tag{9}$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist die Wegzeitkurve, für die folgende Gleichung gilt:

$$y = \sum_0^n \frac{\bar{a}_n}{\varrho_n}\cos(n\omega t - \psi_n) + \sum_1^n \frac{\bar{b}_n}{\varrho_n}\sin(n\omega t - \psi_n) + Ae^{-\delta t}\cos(\omega_0 t + \varphi). \tag{10}$$

Die Konstanten ϱ_n und ψ_n sind durch folgende Gleichungen bestimmt:

$$\varrho_n = \sqrt{(c^2 - n^2\omega^2)^2 + (2\delta n\omega)^2}, \tag{10a}$$

$$\operatorname{tg}\psi_n = \frac{2\delta n\omega}{c^2 - n^2\omega^2}. \tag{10b}$$

Eliminiert man ψ_n mit Hilfe der Gleichung (10b), so geht die Gleichung (10) über in

$$y = \sum_0^n \bar{a}'_n \cos n\omega t + \sum_1^n \bar{b}'_n \sin n\omega t + Ae^{-\delta t}\cos(\omega_0 t + \varphi). \tag{11}$$

Für die Koeffizienten $\bar{a}'_n$ und $\bar{b}'$ gelten die beiden folgenden Gleichungen:

$$\bar{a}'_n = \frac{\bar{a}_n(c^2 - n^2\omega^2) - 2\bar{b}_n\delta n\omega}{\varrho_n^2}, \tag{11a}$$

$$\bar{b}'_n = \frac{\bar{b}_n(c^2 - n^2\omega^2) + 2\bar{a}_n\delta n\omega}{\varrho_n^2}. \tag{11b}$$

Die Wegzeitkurve ist also nach Gleichung (11) bestimmt bis auf die beiden willkürlichen Konstanten A und φ. Diese beiden Konstanten erhalten wir aus den Anfangsbedingungen. Hierbei unterscheiden wir zwei Fälle. Im ersten Falle nehmen wir an, daß der Druck eine meßbare Zeit braucht, um seinen Maximalwert zu erreichen. Als Nullpunkt der Zeit t nehmen wir den ersten Einsatz der Luftstoßwelle an. Dann ist also in unserem ersten Fall für $t = 0$ der Druck ebenfalls gleich Null und es folgt aus der Gleichung (9) die nachstehende Gleichung (12):

$$\frac{d^2y}{dt^2} + 2\delta\frac{dy}{dt} + c^2 y = 0. \tag{12}$$

Diese Gleichung ist erfüllt, wenn

$$\left.\begin{aligned} y &= 0 && (12a)\\ \frac{dy}{dt} &= 0 && (12b)\\ \frac{d^2y}{dt^2} &= 0 && (12c) \end{aligned}\right\} \text{ für } t = 0.$$

Aus der Gleichung (12a) folgt in Verbindung mit Gleichung (11) für $t = 0$

$$A = -\frac{\sum_0^n \bar{a}'_n}{\cos\varphi}. \tag{13a}$$

Für die Bestimmung der zweiten Konstanten φ benutzen wir eine der Gleichungen (12b) oder (12c). Es ergibt sich für φ:

$$\operatorname{tg}\varphi = -\frac{1}{\omega_0}\frac{\sum n\omega\,\bar{b}'_n}{\sum \bar{a}'_n} - \frac{\delta}{\omega_0}. \tag{13b}$$

Im zweiten Falle nehmen wir an, daß die Zeit des Druckanstieges bei der Luftstoßwelle so klein ist, daß sie bei dem gewählten Koordinatensystem unterhalb der Ablesegenauigkeit liegt. Wir schreiben also hier dem Luftdruck zur Zeit $t = 0$ einen von Null verschiedenen Wert zu. Aus der Gleichung (9) folgt dann:

$$\frac{d^2y}{dt^2} + 2\delta\frac{dy}{dt} + c^2 y = \sum_0^n \bar{a}_n. \tag{14}$$

Ferner ist:

$$y = 0; \quad \text{für } t = 0, \tag{14a}$$

$$\frac{dy}{dt} = 0; \quad \text{für } t = 0, \tag{14b}$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \sum_0^n \bar{a}_n; \quad \text{für } t = 0. \tag{14c}$$

Aus der Gleichung (14a) folgt ebenso wie im ersten Falle

$$A = -\frac{\sum_0^n \bar{a}'_n}{\cos\varphi}. \tag{15a}$$

Zur Ermittlung der Konstanten φ benutzen wir die Gleichung (14c).

$$\operatorname{tg}\varphi = -\left[\frac{\sum_0^n \bar{a}_n + \sum_0^n n^2\omega^2\bar{a}'_n}{2\delta\omega_0\sum_0^n \bar{a}'_n} + \frac{\delta^2-\omega_0^2}{2\delta\omega_0}\right]. \tag{15b}$$

Unter Zuhilfenahme der Gleichungen (11a) und (11b) geht die Gleichung (15b) in die Gleichung (13b) über.

Führen wir den Wert für die Konstante A in Gleichung (11) ein, dann wird

$$y = \sum_0^n \bar{a}'_n \cos n\omega t + \sum_1^n \bar{b}'_n \sin n\omega t - \sum_0^n \bar{a}'_n e^{-\delta t}[\cos\omega_0 t - (\sin\omega_0 t)\operatorname{tg}\varphi]. \tag{16}$$

Die Gleichung (16) ist diejenige, mit der man bei gegebenem Druckverlauf die Wegzeitkurve berechnen kann.

Unser Verfahren zur Bestimmung des Maximaldruckes der Luftstoßwelle beruht nun darauf, daß wir den durch Differentiation der Wegzeitkurve gewonnenen Druckverlauf der Luftstoßwelle einschließlich des durch Extrapolation gefundenen Maximaldruckes in eine Fourierreihe entwickeln, um dann mit Hilfe der Gleichung (16) die Wegzeitkurve zu berechnen. Ist nun der durch Extrapolation gefundene Maximaldruck der Luftstoßwelle richtig, dann müssen die berechneten Punkte der Wegzeitkurve überall mit der registrierten übereinstimmen. Ist keine Übereinstimmung der berechneten mit der registrierten Wegzeitkurve vorhanden, dann muß der durch Extrapolation gefundene Maximaldruck so lange geändert werden, bis eine Übereinstimmung erzielt wird. Durch entsprechende Änderung des Maximaldruckes kann man leicht eine obere und untere Grenze für ihn festlegen. Diese Grenzen, zwischen denen der Maximaldruck liegen muß, lassen sich bei einiger Übung schnell bis zu der erwünschten Genauigkeit einengen.

Für die bequeme Berechnung der Wegzeitkurve nach der Gleichung (16) können wir wieder für die ersten beiden Glieder der rechten Seite der Gleichung (16) unser Rechenschema verwenden. Das letzte Glied der Gleichung (16), das den Einfluß der Eigenschwingung der Membran darstellt, ist dann noch getrennt von den beiden ersten zu berechnen. Da aber bei

gedämpften Membranen der Einfluß der Eigenschwingung recht bald praktisch verschwindet, so genügt die Berechnung von einigen Werten des letzten Gliedes der Gleichung (16).

Es bleibt jetzt noch übrig, an einem praktischen Beispiel zu zeigen, zu welchen Ergebnissen man bei der Anwendung der entwickelten Methoden gelangen kann. Bei ein und derselben Sprengung war in 500 m Abstand vom Sprengherd mit zwei Apparaten, die verschieden beschaffene Mem-

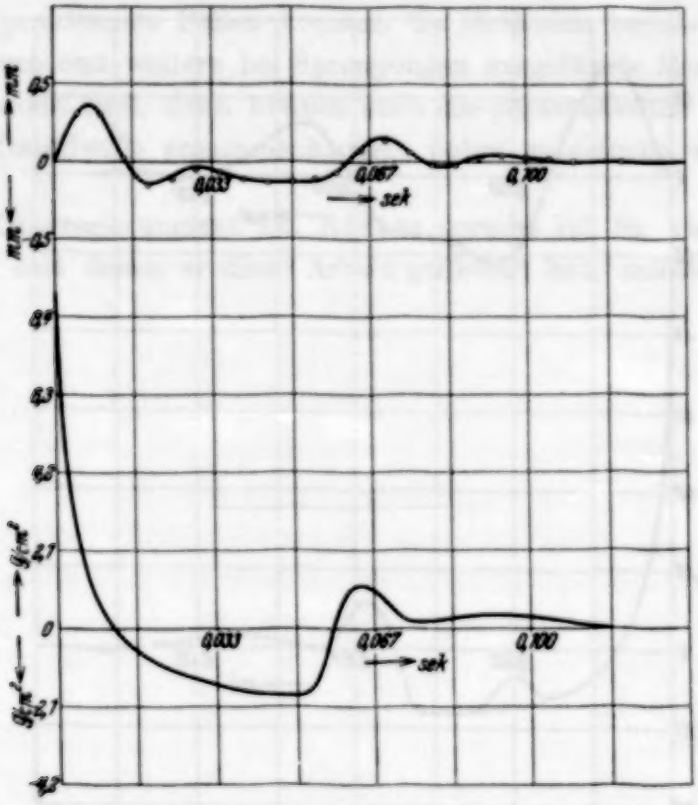


Fig. 3.
Die Luftstoßwelle in 500 m Abstand vom Sprengherd bei einer Sprengladung von 50 kg. Die oberste Kurve ist die registrierte Wegzeitkurve. Die unterste Kurve ist die Druckkurve. Die Kreischen in der obersten Kurve sind die berechneten Werte der Wegzeitkurve unter Annahme eines Druckverlaufs, wie ihn die unterste Kurve zeigt.

branen hatten, die Luftstoßwelle gleichzeitig registriert worden. Die registrierten Wegzeitkurven sind die obersten Kurven in den Fig. 3 und 4. Obwohl der auf die Apparate wirkende Druck derselbe war, sind entsprechend den verschiedenen Membranen der Apparate die Wegzeitkurven stark verschieden. Aus diesen Aufzeichnungen unmittelbar einen Schluß auf die wirkliche Größe des Druckes oder auf seinen zeitlichen Verlauf zu ziehen, ist nicht möglich. Aus den beiden registrierten Wegzeitkurven ist dann der Druck nach den hier entwickelten Methoden berechnet worden.

Der aus beiden Wegzeitkurven berechnete Druck (s. die untersten Kurven der Fig. 3 und 4) stimmt bis auf geringfügige Abweichungen überein. In Fig. 4 finden wir in der Druckkurve bei 0,033 sec einen kleinen Buckel, der offenbar von einem durch das Papier veranlaßten Registrierfehler verursacht worden ist. Die Werte der aus diesem Druckverlauf nach Gleichung (16) berechneten Wegzeitkurven sind als kleine Kreise in die registrierten Wegzeitkurven eingetragen. Wieweit die registrierten und

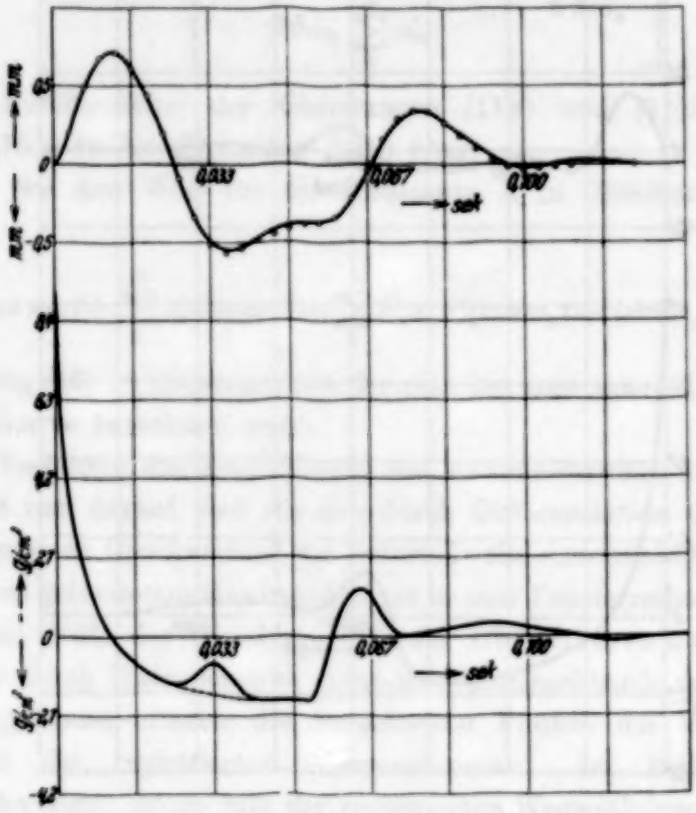


Fig. 4.
Die Luftstoßwelle in 500 m Abstand vom Sprengherd bei einer Sprengladung von 50 kg. Dieselbe Sprengung wie in Fig. 3.
Die oberste Kurve ist die registrierte Wegzeitkurve. Die unterste Kurve ist die Druckkurve. Die Kreischen in der obersten Kurve sind die berechneten Werte der Wegzeitkurve unter Annahme eines Druckverlaufs, wie ihn die unterste Kurve zeigt.

die aus dem Druckverlauf berechneten Wegzeitkurven übereinstimmen, zeigen ebenfalls die Fig. 3 und 4. Der Druckverlauf in den Fig. 3 und 4 ist bei mäßigen Sprengladungen für die Luftstoßwelle charakteristisch. Auf einen sehr schnellen Anstieg, der in etwa 10^{-4} sec stattfindet, erfolgt ein etwas langsamerer Abfall. Der flache negative Teil der Druckkurve wird durch einen ziemlich steilen nochmaligen Anstieg unterbrochen. Dieser Anstieg, der zu einem zweiten Maximum führt, ist bedeutend flacher

als der erste und sein Höchstwert bleibt sogar zuweilen negativ. Der Verlauf der Luftstoßwelle, wie ihn die Fig. 3 und 4 zeigen, bleibt auch bei größeren Ladungen dem Charakter nach erhalten, nur daß er steiler wird. Es scheint aber, als ob bei größeren Ladungen (1000 kg) der Luftstoßwelle noch Schwingungen mit kleinerer Periode überlagert sind. Die Untersuchungen hierüber sind noch im Gange.

Man ist also mit den hier beschriebenen Methoden in der Lage, den eigenartigen Druckverlauf der Luftstoßwelle recht genau zu erfassen. In zahlreichen praktischen Fällen konnten die Methoden bereits angewendet werden. Wenn erst weitere bei Sprengungen ausgeführte Messungen ausgewertet worden sind, dann können auch die physikalischen Fragen, die mit der Luftstoßwelle zusammenhängen, näher untersucht werden.

Herrn Oberregierungsrat Dr. Ritter spreche ich für viele wertvolle Ratschläge, mit denen er diese Arbeit gefördert hat, meinen herzlichen Dank aus.

Die Gesetze zweiter Ordnung in einfach-symmetrischen Systemen.

Von **M. Herzberger**[1]) in Jena.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Dezember 1931.)

In Systemen mit einer Symmetrieebene wird, im Gegensatz zu Rotationssystemen, die Abbildung schon durch die Bildfehlergrößen zweiter Ordnung bestimmt. Verfasser gibt eine Einteilung dieser Bildfehler in drei Gruppen, die Öffnungsfehler, Verzeichnungs- und Verformungsfehler. Fügt man zu diesen acht Bildfehlern noch zwei Größen hinzu, die man als Öffnungsfehler der Blende bezeichnen kann, so erhält man einfache Formeln, die ähnlich wie in der Seidelschen Theorie gestatten, die Abhängigkeit der Bildfehler von Objekt- und Blendenlage zu untersuchen. Als neues, hier auch gelöstes Problem kommt hinzu die Untersuchung der Abhängigkeit der Bildfehlerausdrücke von einer Neigung von Objekt-, Blenden- und Auffangebene.

Neben der Kenntnis der Fehler dritter Ordnung in Rotationssystemen (Seidelsche Theorie) ist für die praktische Optik wohl am wichtigsten die Kenntnis der Bildfehler zweiter Ordnung in Systemen mit einer Symmetrieebene. Die Abbildung eines kleinen Flächenelements durch ein System von Prismen, die Abbildung eines Flächenelements in Rotationssystemen durch eine zur Achse unsymmetrische Blende geben Beispiele für die bei unserem Problem vorkommenden Erscheinungen. Die hier zu behandelnden Fragen sind teilweise von W. R. Hamilton, in aller Ausführlichkeit in einer Anzahl von Arbeiten A. Gullstrands untersucht. Es soll an dieser Stelle versucht werden, diese Ergebnisse von der Eikonaldarstellung aus zu gewinnen, sie aber gleichzeitig so umzuformen, wie sie für den praktischen Optiker bequem sind. Insbesondere wird auf größtmögliche Anschaulichkeit Wert gelegt. Es wird sich zeigen, daß man die acht Bildfehler zweiter Ordnung in drei Klassen einteilen kann: Zwei Größen sind bestimmend für die Zerstreuungsfigur, die einem Punkt des Grundstrahles entspricht, wir bezeichnen sie als *Öffnungsfehler* zweiter Ordnung; drei Größen sind bestimmend für die Durchstoßungspunkte der Hauptstrahlen, d. h. der Strahlen durch die Blendenmitte; wir bezeichnen sie als *Verzeichnungsfehler*; drei Größen geben ein Maß für die Verformung der Kaustik, die einem Punkt entspricht, der nicht auf dem Grundstrahl liegt; wir bezeichnen sie als Verformungsfehler. Zu diesen acht Bildfehlern zweiter Ordnung kommen

---

[1]) Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Firma Carl Zeiss in Jena.

noch zwei Bildgrößen zweiter Ordnung hinzu, die charakteristisch sind für die Kaustik der Hauptstrahlen.

Wir wollen nun zunächst in aller Ausführlichkeit den Bau eines einfach symmetrischen Normalenbündels unter Beachtung der Gesetze zweiter Ordnung studieren. Der zweite Abschnitt führt zur Aufstellung der Bildfehler, der dritte zur Untersuchung ihrer Abhängigkeit von Objekt- und Blendenlage. Eine weitere Arbeit soll dann versuchen, den Zusammenhang herzustellen zwischen diesem in sich abgeschlossenen Gedankengebäude und den Untersuchungen von Hamilton und Gullstrand, sie soll ferner die Berechnung der Größen zweiter Ordnung für ein vorgegebenes einfachsymmetrisches System lehren.

§ 1. Gesetze zweiter Ordnung in einfach-symmetrischen Normalensystemen. Unser kartesisches Koordinatensystem sei so gelegt, daß die z-Achse mit einem festen Strahl unseres Normalensystems, dem *Grundstrahl*, zusammenfalle. In der Ebene $z = 0$ denken wir uns eine kreisförmige Blende angebracht, derart, daß nur die Strahlen durchgelassen werden, für die man die Gleichung der Wellenflächen

$$z = z_0 + \alpha_{11}x^2 + 2\alpha_{12}xy + \alpha_{22}y^2 + \beta_{111}x^3 + 3\beta_{112}x^2y + 3\beta_{122}xy^2 + \beta_{222}y^3 \quad (1)$$

nach den Gliedern dritter Ordnung abbrechen darf. Die Richtungskosinus ξ, η, ζ enthalten dann nur Größen zweiter Ordnung. Wir finden:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= -2(\alpha_{11}x + \alpha_{12}y) - 3(\beta_{111}x^2 + 2\beta_{112}xy + \beta_{122}y^2), \\ \eta &= -2(\alpha_{12}x + \alpha_{22}y) - 3(\beta_{112}x^2 + 2\beta_{122}xy + \beta_{222}y^2). \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Wir benutzen jetzt die Voraussetzung, daß das von uns betrachtete System einfachsymmetrisch sei. Machen wir die yz-Ebene zur Symmetrieebene, dann muß (1) in x eine gerade Funktion sein; wir erhalten also:

$$\alpha_{12} = \beta_{111} = \beta_{122} = 0. \quad (3)$$

Die Gleichung der Wellenflächen ergibt sich zu

$$z = C + \alpha_{11}x^2 + \alpha_{22}y^2 + 3\beta_{112}x^2y + \beta_{222}y^3. \quad (4)$$

Die Richtungskosinus ξ, η ergeben sich zu

$$\left.\begin{aligned} \xi &= -2\alpha_{11}x - 6\beta_{112}xy \\ \eta &= -2\alpha_{22}y - 3(\beta_{112}x^2 + \beta_{222}y^2). \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Diese Gleichungen bilden im folgenden die Grundlage unserer Untersuchungen.

Würden wir die Blende so weit zuschrauben, daß nur die Glieder erster Ordnung eine Bedeutung haben, so würden die Strahlen in der Meridianebene

sich in einem Punkte des Grundstrahles, dem *meridionalen* Vereinigungspunkte mit der Koordinate $z_m = \frac{1}{2\alpha_{22}}$ vereinigen, die Strahlen in der zur Meridianebene senkrechten Ebene ($y = 0$) vereinigen sich in dem *sagittalen* Vereinigungspunkt mit der z-Koordinate $z_s = \frac{1}{2\alpha_{11}}$. Wir legen durch beide Punkte zwei zum Grundstrahl senkrechte Ebenen und bestimmen die Durchstoßungspunkte der Kongruenzstrahlen mit diesen beiden Ebenen. Wir finden:

$$\left.\begin{aligned} x_m &= x + \frac{1}{2\alpha_{22}}\xi = \frac{\alpha_{22}-\alpha_{11}}{\alpha_{22}}x - \frac{3}{2\alpha_{22}}2\beta_{112}xy, \\ y_m &= y + \frac{1}{2\alpha_{22}}\eta = \qquad\qquad - \frac{3}{2\alpha_{22}}(\beta_{112}x^2 + \beta_{222}y^2), \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

bzw.

$$\left.\begin{aligned} x_s &= x + \frac{1}{2\alpha_{11}}\xi = \qquad\qquad - \frac{3}{2\alpha_{11}}2\beta_{112}xy, \\ y_s &= y + \frac{1}{2\alpha_{11}}\eta = \frac{\alpha_{11}-\alpha_{22}}{\alpha_{11}}y - \frac{3}{2\alpha_{11}}(\beta_{112}x^2 + \beta_{222}y^2). \end{aligned}\right\} \tag{6a}$$

Wir setzen nun zur Abkürzung:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{3}{2\alpha_{22}}\beta_{112} &= A_m, \quad -\frac{3}{2\alpha_{22}}\beta_{222} = B_m, \quad \frac{\alpha_{22}-\alpha_{11}}{\alpha_{22}} = c_m, \\ -\frac{3}{2\alpha_{11}}\beta_{112} &= A_s, \quad -\frac{3}{2\alpha_{11}}\beta_{122} = B_s, \quad \frac{\alpha_{22}-\alpha_{11}}{\alpha_{11}} = c_s, \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

(die A, B, c sind also zueinander proportional!), dann werden (6) und (7)

$$\left.\begin{aligned} x_m &= c_m x + 2A_m xy, \qquad x_s = 2A_s xy, \\ y_m &= A_m x^2 + B_m y^2, \qquad y_s = -c_s y + A_s x^2 + B_s y^2. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Setzen wir in (8) $x = r\cos\vartheta$, $y = r\sin\vartheta$. Wir erhalten:

$$\left.\begin{aligned} x_m &= c_m r\cos\vartheta + A_m r^2 \sin 2\vartheta, \\ y_m &= (A_m\cos^2\vartheta + B_m\sin^2\vartheta)\, r^2, \\ x_s &= A_s r^2 \sin 2\vartheta, \\ y_s &= (A_s\cos^2\vartheta + B_s\sin^2\vartheta)\, r^2 - c_s r\sin\vartheta. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Einer konzentrischen Schar von Kreisen in der Blende entspricht als optische Projektion in der Ebene $z = z_s$ bzw. $z = z_m$ eine Schar von zur Meridianebene symmetrischen Kurven, die für $c \neq 0$ im Punkt mit

$$\left.\begin{aligned} x_m &= 0 \qquad x_s = 0 \\ y_m &= B_m r^2, \quad y_s = A_s r^2 \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

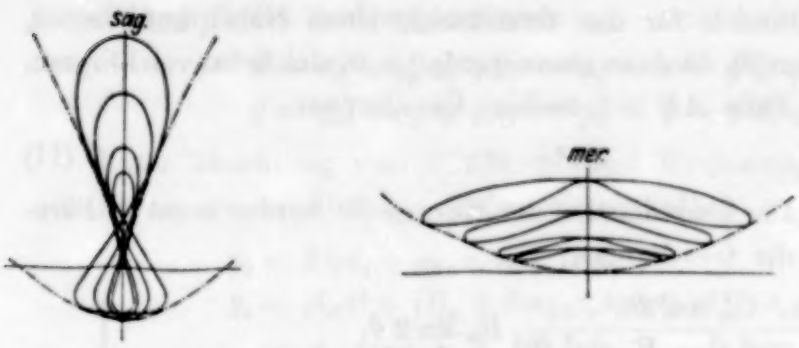


Fig. 1.
Zerstreuungsfigur der Öffnungsfehler.
$b_{334}\, b_{444} > 0$.

Fig. 4.
Zerstreuungsfigur der Öffnungsfehler bei gehobenem Astigmatismus.
$b_{334}\, b_{444} > 0$.

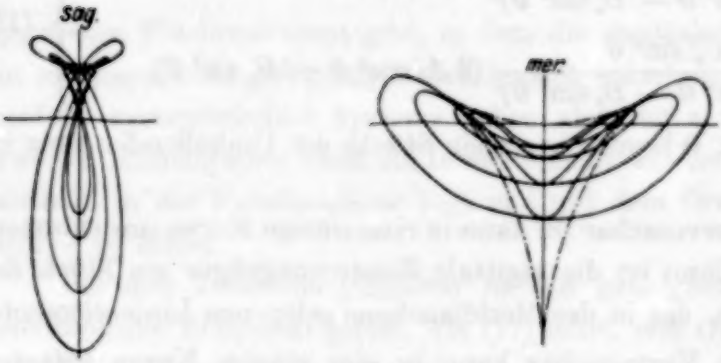


Fig. 2.
Zerstreuungsfigur der Öffnungsfehler.
$b_{334}\, b_{444} < 0$.

Fig. 5.
Zerstreuungsfigur der Öffnungsfehler bei gehobenem Astigmatismus.
$b_{334}\, b_{444} < 0$.

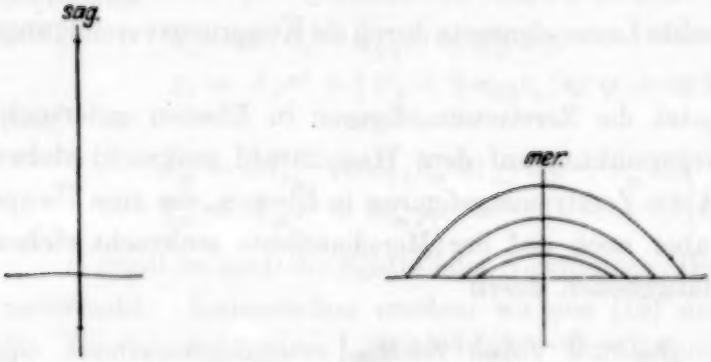


Fig. 3.
Zerstreuungsfigur der Öffnungsfehler.
$b_{334} = 0$.

Fig. 6.
Zerstreuungsfigur der Öffnungsfehler bei gehobenem Astigmatismus.
$b_{334} = 0$.

einen Doppelpunkt haben (siehe Fig. 1). Für $c = 0$, d. h. wenn die Wellenflächen unseres Bündels für den Grundstrahl einen Nabelpunkt haben, entarten die Kurven (9), die dann zusammenfallen, in eine Schar von Ellipsen, die von dem (im Falle $AB > 0$ reellen) Geradenpaar

$$B x^2 = A y^2 \tag{11}$$

berührt werden. Die Umhüllenden der Kurven (9) werden sonst in Parameterform durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{C_m^2 \cos^2 \vartheta}{4 (A_m \cos^2 \vartheta - B_m \sin^2 \vartheta)^2} B_m \sin 2\vartheta, \\ y &= \frac{C_m^2 \sin^2 \vartheta}{4 (A_m \cos^2 \vartheta - B_m \sin^2 \vartheta)^2} \frac{B_m^2}{A_m^2} (A_m \cos^2 \vartheta + B_m \sin^2 \vartheta), \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

bzw.

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{C_s^2 \sin^2 \vartheta}{4 (A_s \cos^2 \vartheta - B_s \sin^2 \vartheta)^2} A_s \sin 2\vartheta, \\ y &= \frac{C_s^2 \sin^2 \vartheta}{4 (A_s \cos^2 \vartheta - B_s \sin^2 \vartheta)^2} (3 A_s \cos^2 \vartheta - B_s \sin^2 \vartheta) \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

gegeben. Für $AB < 0$ liegen die reellen Stücke der Umhüllenden ganz im Endlichen.

Die sagittale Kurvenschar (8) kann in eine einzige Kurve nur entarten, wenn $A = 0$ ist. Dann ist die sagittale Zerstreuungsfigur ein Stück der Geraden $x = 0$, d. h. des in der Meridianebene gelegenen Linienelements.

Die meridionale Kurvenschar kann in eine einzige Kurve entarten nur, wenn $A = B = 0$ ist. Ein System mit $A = B = 0$ stimmt bis auf Größen zweiter Ordnung überein mit einem zweifach symmetrischen System, d. h. mit den Normalen eines Torus. Nur die Strahlen eines solchen Systems durchsetzen auch in zweiter Annäherung zwei zum Grundstrahl und zueinander senkrechte Linienelemente durch die Kongruenzvereinigungspunkte.

Wir haben bis jetzt die Zerstreuungsfiguren in Ebenen untersucht, die in den Vereinigungspunkten auf dem Hauptstrahl senkrecht stehen. Wir untersuchen jetzt die Zerstreuungsfiguren in Ebenen, die zum Hauptstrahl geneigt sind, aber noch auf der Meridianebene senkrecht stehen. Seien die neuen Auffangebenen durch

$$\left.\begin{aligned} y_m &= (z - z_m) \operatorname{cotg} \varphi_m \\ y_s &= (z - z_s) \operatorname{cotg} \varphi_s \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

gegeben, dann erhalten wir für die Koordinaten der Durchstoßungspunkte unserer Strahlen mit den neuen Ebenen im alten Koordinatensystem

gemessen unter Weglassung des Index m bzw. s, wenn wir die alten Koordinaten durch Index 0 charakterisieren:

$$\left.\begin{aligned} x &= x_0 + y_0 \operatorname{tg} \varphi \xi, & x_0 &= x - y \operatorname{tg} \varphi \xi, \\ y &= y_0 + y_0 \operatorname{tg} \varphi \eta, & y_0 &= y - y \operatorname{tg} \varphi \eta. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Unter Beachtung von (5), (8), (9) und Weglassung der Größen von höherer als zweiter Ordnung finden wir schließlich:

$$\left.\begin{aligned} x_s &= 2 (A_s + \alpha_{11} c_s \operatorname{tg} \varphi_s) x y, \\ y_s &= A_s x^2 + (B_s + 2 \alpha_{22} c_s \operatorname{tg} \varphi_s) y^2 - c_s y, \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

$$\left.\begin{aligned} x_m &= A_m x y + c_m x, \\ y_m &= A_m x^2 + B_m y^2. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Wir erkennen aus (17), daß es für $c_s \neq 0$ immer ein durch

$$\operatorname{tg} \varphi_s^0 = \frac{A_s}{\alpha_{11} c_s} = - \frac{3 \beta_{112}}{2 \alpha_{11} (\alpha_{22} - \alpha_{11})} \tag{18}$$

gegebenes Flächenelement gibt, in dem die sagittalen Zerstreuungsfiguren in ein meridional gelegenes Linienelement entarten. Alle Strahlen eines einfach symmetrischen Systems gehen also für $c_s \neq 0$ bis auf Größen zweiter Ordnung stets durch ein Linienelement, das den sagittalen Bildpunkt enthält, in der Meridianebene liegt und mit dem Grundstrahl den Winkel $\pi/2 - \varphi_s^0$ bildet.

Bei den Zerstreuungsfiguren in den geneigten Ebenen durch den *meridionalen* Bildpunkt geben, wie (17) lehrt, erst Größen höherer als der zweiten Ordnung einen Unterschied.

Zum Schluß wollen wir auch noch zulassen, daß die Blende um den Winkel χ gegen den Grundstrahl geneigt sei. Das gibt, wenn wir die Koordinaten der Blendenpunkte im alten System durch x, y, $z = y \operatorname{tg} \chi$ bezeichnen:

$$\left.\begin{aligned} x_s &= 2 (A_s + \alpha_{11} c_s \operatorname{tg} \varphi_s) x y, \\ y_s &= A_s x^2 + \left(B_s + 2 \alpha_{22} c_s (\operatorname{tg} \varphi + \operatorname{tg} \chi)\right) y^2 - c_s y \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

bzw.

$$\left.\begin{aligned} x_m &= (A_m - 2 \alpha_{11} c_m \operatorname{tg} \chi) x y + c_m x, \\ y_m &= A_m x^2 + B_m y^2. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Hiermit ist auch der Einfluß der Neigung von Blende und Auffangebene untersucht. Insbesondere ersehen wir aus (19) und (20), daß für $c = 0$ die Zerstreuungsfiguren einfach durch Parallelprojektion aus den Zerstreuungsfiguren bei umgekehrter Auffangfläche und Blende hervorgehen, daß also hier die Drehung von Blende und Auffangfläche keine Entartung der Zerstreuungsfiguren zu bringen vermag.

§ 2. Die Bildfehlergrößen und Bildfehler in einfach-symmetrischen Systemen. Wir betrachten die Abbildung der Umgebung eines Grundstrahles in einfach-symmetrischen Systemen. Wir legen den Koordinatenanfangspunkt objektseitig und bildseitig in ein Paar nicht konjugierter Punkte und nehmen den objektseitigen Koordinatenanfangspunkt als *Objektpunkt*, den bildseitigen Koordinatenanfangspunkt als *Blendenpunkt* an. Der Grundstrahl habe objektseitig die Richtung der z-Achse, bildseitig die Richtung der z'-Achse. Die x- bzw. x'-Achse stehe objekt- wie bildseitig senkrecht auf der Symmetrieebene. Bei der Ableitung der Abbildungsgleichungen gehen wir vom Eikonal und zwar vom Streckeneikonal aus, das wir nach den Größen dritter Ordnung abbrechen.

Da das Eikonal in x, x' eine gerade Funktion sein muß, erhalten wir bei geeigneter Normierung der Koeffizienten durch Binomialkoeffizienten:

$$\left.\begin{aligned} S = {} & a_{11}x^2 + a_{22}y^2 + 2a_{13}xx'_B + 2a_{24}yy'_B + a_{33}x'^2_B + a_{44}y'^2_B \\ & + 3b_{112}x^2y + 3b_{114}x^2y'_B + 6b_{123}xyx'_B + 6b_{134}xx'_By'_B + b_{222}y^3 \\ & + 3b_{224}y^2y'_B + 3b_{244}yy'^2_B + 3b_{233}yx'^2_B + 3b_{334}x'^2_By'_B + b_{444}y'^3_B. \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

Wir haben also *zehn Bildfehlergrößen* zweiter Ordnung in einfach-symmetrischen Systemen. Die Richtungskosinus ξ, η eines Objektstrahles und die (ξ', η') des zugehörigen Bildstrahles ergeben sich aus den Brunsschen Gleichungen [M. Herzberger, Strahlenoptik, § 15 (2), S. 55] zu

$$\left.\begin{aligned} n\xi = {} & -\frac{\partial S}{\partial x} = -2(a_{11}x + a_{13}x'_B) \\ & - 6(b_{112}xy + b_{114}xy'_B + b_{123}yx'_B + b_{134}x'_By'_B), \\ n'\xi' = {} & +\frac{\partial S}{\partial x'_B} = +2(a_{13}x + a_{33}x'_B) \\ & + 6(b_{123}xy + b_{134}xy'_B + b_{233}yx'_B + b_{334}x'_By'_B) \\ n\eta = {} & -\frac{\partial S}{\partial y} = -2(a_{22}y + a_{24}y'_B) \\ & - 3(b_{112}x^2 + 2b_{123}xx'_B + b_{233}x'^2_B + b_{222}y^2 + 2b_{224}yy'_B + b_{244}y'^2_B), \\ n'\eta' = {} & \frac{\partial S}{\partial y'_B} = 2(a_{24}y + a_{44}y'_B) \\ & + 3(b_{114}x^2 + 2b_{134}xx'_B + b_{334}x'^2_B + b_{224}y^2 + 2b_{244}yy'_B + b_{444}y'^2_B). \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Dem Objektpunkt $x = 0$ des Grundstrahles sind bildseitig ein sagittaler und ein meridionaler Bildpunkt zugeordnet, deren Koordinaten durch

$$z'_m = -\frac{1}{2n'a_{44}}, \quad z'_s = -\frac{1}{2n'a_{13}} \quad (23)$$

gegeben sind. Wir legen zwei zum Grundstrahl senkrechte Ebenen durch sagittalen und meridionalen Bildpunkt und bestimmen die Durchstoßungspunkte x'_m, y'_m bzw. x'_s, y'_s der Bildstrahlen mit diesen Ebenen in Abhängigkeit vom Objektpunkt x, y und Durchstoßpunkt x'_B, y'_B mit der Blendenebene. Eine leichte Rechnung gibt sagittal:

$$\left.\begin{aligned} x'_s &= x' + z'_s \xi' = -\frac{a_{13}}{a_{33}} x \\ &\quad - \frac{6}{2 a_{33}} (b_{123} x y + b_{134} x y'_B + b_{233} y x'_B + b_{334} x'_B y'_B), \\ y'_s &= y' + z'_s \eta' = \frac{-a_{24}}{a_{33}} y + \frac{a_{33} - a_{44}}{a_{33}} y'_B \\ &\quad - \frac{3}{2 a_{33}} (b_{114} x^2 + 2 b_{134} x x'_B + b_{334} x'^2_B + b_{224} y^2 + 2 b_{244} y y'_B + b_{444} y'^2_B), \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

analog meridional:

$$\left.\begin{aligned} x'_m &= x' + z'_m \xi' = \frac{-a_{13}}{a_{44}} x + \frac{a_{44} - a_{33}}{a_{44}} x'_B \\ &\quad - \frac{6}{2 a_{44}} (b_{123} x y + b_{134} x y'_B + b_{233} y x'_B + b_{334} x'_B y'_B) \\ y'_m &= y' + z'_m \eta' = \frac{-a_{24}}{a_{44}} y \\ &\quad - \frac{3}{2 a_{44}} (b_{114} x^2 + 2 b_{134} x x'_B + b_{334} x'^2_B + b_{224} y^2 + 2 b_{244} y y'_B + b_{444} y'^2_B). \end{aligned}\right\} \quad (25)$$

Die Gleichungen (24) und (25) enthalten nur acht von den zehn Bildgrößen, nämlich

$$b_{114},\ b_{123},\ b_{134},\ b_{233},\ b_{334},\ b_{224},\ b_{244},\ b_{444}. \quad (26)$$

Diese acht Größen wollen wir als Bildfehler zweiter Ordnung bezeichnen. Wir teilen die obigen Größen in drei Klassen ein:

b_{334}, b_{444} bezeichnen wir als *Öffnungsfehlergrößen*,

b_{123}, b_{114}, b_{224} „ „ „ *Verzeichnungsfehlergrößen*,

b_{134}, b_{233}, b_{244} „ „ „ *Verformungsfehlergrößen*.

Wir wollen die einzelnen Gruppen isolieren.

1. Die Öffnungsfehlergrößen. Untersuchen wir zunächst die Abbildung des Punktes $x = y = 0$, der auf dem Grundstrahl liegt. Ihm entspricht bildseitig in der meridionalen wie in der sagittalen Ebene senkrecht zum

Grundstrahl eine Zerstreuungsfigur von der Art, wie sie in den Fig. 2 bis 6 dargestellt wurde. Wir erhalten

$$\left.\begin{aligned} x_s' &= -\frac{6}{2a_{33}} b_{334}\, x_B' y_B', \\ y_s' &= \frac{a_{33}-a_{44}}{a_{33}} y_B' - \frac{3}{2a_{33}}(b_{334}\, x_B'^2 + b_{444}\, y_B'^2), \\ x_m' &= \frac{a_{44}-a_{33}}{a_{44}} x_B' - \frac{6}{2a_{44}} b_{334}\, x_B' y_B', \\ y_m' &= -\frac{3}{2a_{44}}(b_{334}\, x_B'^2 + b_{444}\, y_B'^2). \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Die Größen b_{334}, b_{444} hängen von der Öffnung des Bündels ab. Würden außer ihnen alle Bildfehlergrößen verschwinden, so würde jedem Objektpunkt eine Zerstreuungsfigur nach Art von (27) entsprechen, die gegenüber dem Koordinatenanfang sagittal um $-\frac{a_{13}}{a_{33}}$, $-\frac{a_{24}}{a_{33}}$ bzw. meridional um $-\frac{a_{13}}{a_{44}}$, $-\frac{a_{24}}{a_{44}}$ verschoben wäre.

2. Die Verzeichnungsfehlergrößen. Betrachten wir andererseits die Strahlen durch die Blendenmitte $x_B' = y_B' = 0$, die *Hauptstrahlen*. Sie ordnen jedem Objektpunkt x, y durch optische Projektion ein Punktepaar x_s', y_s' bzw. x_m', y_m' zu, die Durchstoßpunkte der Hauptstrahlen mit der sagittalen Bildebene. Wir erhalten aus (24) bzw. (25)

$$\left.\begin{aligned} x_s' &= -\frac{a_{13}}{a_{33}} x - \frac{6}{2a_{33}} b_{133}\, x y, \\ y_s' &= -\frac{a_{24}}{a_{33}} y - \frac{3}{2a_{33}}(b_{114}\, x^2 + b_{224}\, y^2), \\ x_m' &= -\frac{a_{13}}{a_{44}} x - \frac{6}{2a_{44}} b_{133}\, x y, \\ y_m' &= -\frac{a_{24}}{a_{44}} y - \frac{3}{2a_{44}}(b_{114}\, x^2 + b_{224}\, y^2). \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Die Figuren in der meridionalen bzw. sagittalen Bildebene, die einer Objektfigur entsprechen, sind naturgemäß einander ähnlich. Würden alle drei Bildfehlergrößen b_{133}, b_{114}, b_{224} verschwinden, so entspräche einem objektseitigen Quadrat bildseitig je ein Rechteck (Fig. 7), wir bekommen also jedenfalls im allgemeinen zwei verzerrte Bilder. Verschwinden die drei Bildfehlergrößen nicht, so wird das Projektionsbild des Quadrats im all-

gemeinen von krummen Linien, und zwar von Parabeln begrenzt. Wir haben eine *verzeichnete* Abbildung. Wir bezeichnen daher obige drei Größen als *Verzeichnungsfehlergrößen.*

Wir wollen zunächst den Einfluß jedes einzelnen der drei Verzeichnungsfehler für sich untersuchen.

Sei nur $b_{123} \neq 0$, also $b_{114} = b_{224} = 0$, dann zeigt Fig. 8 als Projektionsbild unseres Quadrats je ein zur Meridianebene symmetrisches Trapez. Sei nur $b_{114} \neq 0$, so werden die Bilder unseres Quadrats begrenzt

Fig. 7.
Verzeichnungsfreie optische Projektion eines Quadrats.

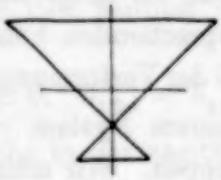


Fig. 8.
Verzeichnete optische Projektion eines Quadrats unter Wirkung von b_{123}.

Fig. 9.
Verzeichnete optische Projektion eines Quadrats unter Wirkung von b_{114}.

Fig. 10.
Verzeichnete optische Projektion eines Quadrats unter Wirkung von b_{224}.

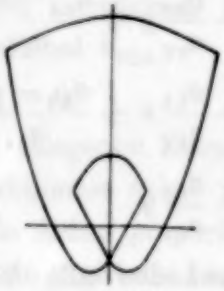


Fig. 11.
Zusammenwirken der drei Verzeichnungsfehler.

von zwei zur Meridianebene parallelen Geraden und zwei Parabeln von gleichen Parametern, die gegeneinander parallel verschoben sind (Fig. 9).

Sei allein $b_{224} \neq 0$, so werden die Bilder unseres Quadrats Rechtecke, die jedoch nicht mehr symmetrisch zum Koordinatenanfangspunkt liegen, wohl aber symmetrisch zur Meridianebene (Fig. 10).

Durch das Zusammenwirken aller drei Verzeichnungsfehlergrößen entstehen als Bilder eines Quadrats Figuren in Gestalt von Fig. 10, d. h. ein krummliniges Viereck, dessen vier Seiten Parabeln sind. Die ganze Figur hat natürlich die Meridianebene zur Symmetrieebene.

Wir bekommen aus (28) die Bilder der Kurven $x = \pm C$ bzw. $y = \pm C$ durch Elimination von y bzw. x.

Wichtig für das Folgende ist, daß für $b_{114} = 0$ stets zwei auf der Meridianebene senkrechte geradlinige Begrenzungsstücke des Quadratbildes vorhanden sind.

3. Die Verformungsfehlergrößen. Wir hatten unter 1. gesehen, daß bei Verschwinden der Verformungsfehlergrößen auch einem Nachbarpunkt in zweiter Ordnung noch eine einfach symmetrische Kaustik entsprechen würde, deren Symmetrieebene zur Meridianebene parallel wäre. Die Größen b_{224}, b_{233}, b_{244} geben also ein Maß für die Verformung der Nachbarkaustik. Wir haben aus diesem Grunde die obige Bezeichnung gewählt. Ähnlich wie bei der Koma, dem entsprechenden Fehler in Rotationssystemen, ist es nun zweckmäßig, den Anteil der Verformungsfehler isoliert zu untersuchen.

Wir nehmen an, in unserem System verschwänden die Fehler der beiden erst betrachteten Gruppen. Wir erhalten dann aus (24) bzw. (25) als Abbildungsgleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
x_s' + \frac{a_{13}}{a_{33}} x &= -\frac{3}{a_{33}} (b_{134}\, x\, y_B' + b_{233}\, y\, x_B'),\\
y_s' + \frac{a_{24}}{a_{33}} y + \frac{a_{44} - a_{33}}{a_{33}} y_B' &= -\frac{3}{a_{33}} (b_{134}\, x\, x_B' + b_{244}\, y\, y_B'),\\
x_m' + \frac{a_{13}}{a_{44}} x + \frac{a_{33} - a_{44}}{a_{44}} x_B' &= -\frac{3}{a_{44}} (b_{134}\, x\, y_B' + b_{233}\, y\, x_B'),\\
y_m' + \frac{a_{24}}{a_{44}} y &= -\frac{3}{a_{44}} (b_{134}\, x\, x_B' + b_{244}\, y\, y_B').
\end{aligned}\right\} \quad (29)$$

Verschwänden alle Verformungsfehlergrößen, so entspräche einem festen Objektpunkt ein parallel bzw. senkrecht zur Meridianebene gelegenes Linienelement als Zerstreuungsfigur. Wir untersuchen bei kreisförmiger Blende die einem seitlichen Objektpunkt entsprechende Zerstreuungsfigur. Wir finden als Zerstreuungsfigur eine Ellipse, deren Achsen gegen die Meridianebene geneigt sind. Einer Schar konzentrischer Blendenkreise entspricht eine Schar konzentrischer Ellipsen, deren Achsen im allgemeinen jedoch gegenüber den Koordinatenachsen geneigt sind. Die Zerstreuungsfiguren arten aus für die Objektpunkte, die auf der Kurve zweiter Ordnung

$$\left.\begin{aligned}
b_{134}^2 x_0^2 &= b_{233} y_0 \left(b_{244} y_0 + \tfrac{1}{3} (a_{44} - a_{33})\right),\\
b_{134}^2 x_0^2 &= b_{244} y_0 \left(b_{233} y_0 + \tfrac{1}{3} (a_{44} - a_{33})\right)
\end{aligned}\right\} \quad (30)$$

in der sagittalen, in der meridionalen Ebene liegen. Obige Kurven sind im allgemeinen Falle Hyperbeln mit der meridionalen Richtung als Achse. Man erkennt, daß in diesem Sonderfall alle Strahlen bildseitig sagittal ein Linienelement

durch den Punkt $x_s'^0$, $y_s'^0$ bzw. $x_m'^0$, $y_m'^0$ mit der Richtung $\chi_s'^0$ bzw. $\chi_m'^0$ gegen die Meridianrichtung durchstoßen, derart, daß gilt:

$$\left.\begin{aligned} x_s'^0 &= -\frac{a_{13}}{a_{33}} x_0, & x_m'^0 &= -\frac{a_{13}}{a_{44}} x_0, \\ y_s'^0 &= -\frac{a_{34}}{a_{33}} y_0, \quad \text{bzw.} & y_m'^0 &= -\frac{a_{24}}{a_{44}} y_0, \\ \operatorname{tg}\chi_s' &= \frac{b_{233} y_0}{b_{134} x_0}, & \operatorname{tg}\chi_m' &= \frac{b_{134} x_0}{b_{244} y_0}. \end{aligned}\right\} \quad (31)$$

Wir untersuchen wieder den Einfluß jedes einzelnen Verformungskoeffizienten:

$$b_{244} \neq 0, \quad b_{134} = b_{233} = 0.$$

Jedem Objektpunkt entspricht in der sagittal gelegenen Ebene ein meridional gelegenes Linienelement, dessen Größe von y abhängt. In der meridionalen Bildebene entspricht jedem Punkt, der nicht auf der Geraden $y = 0$, d. h. sagittal liegt, eine konfokale Ellipsenschar, deren Achsen zu den Koordinatenachsen parallel sind. Den Punkten der Geraden $y = 0$ entspricht je ein sagittales Linienelement. Die meridionale Hauptachse der Ellipsen ist für jeden Objektpunkt proportional $b_{224} y$.

$$b_{233} \neq 0, \quad b_{134} = b_{244} = 0.$$

Einem Objektpunkt entspricht in der sagittal gelegenen Ebene bei kreisförmiger Blende eine Ellipsenschar, deren meridionale Achse nur von der Blendenöffnung abhängt, während die sagittale Achse proportional $b_{233} y$ ist. Meridional entspricht jedem Objektpunkt ein sagittales Linienelement, dessen Größe von y abhängt.

$$b_{134} \neq 0, \quad b_{233} = b_{244} = 0.$$

Jedem meridional gelegenen Punkt $x = 0$ entspricht sagittal ein meridionales, meridional ein sagittal gelegenes Linienelement. Jedem anderen Punkt entspricht eine Ellipse, deren Achsen gegen die Koordinatenachsen geneigt sind, die aber für einen Stigmatpunkt $a_{44} = a_{33}$ alle in Kreise übergehen.

Wir haben zum Schluß den Stigmatpunkt noch besonders zu behandeln. Sei $a_{44} = a_{33}$, dann fallen sagittale und meridionale Bildebene zusammen. Die Hyperbeln, deren Punkten ein Linienelement als Zerstreuungsfigur entspricht, zerfallen in das Geradenpaar

$$b_{134}^2 x^2 = b_{233} b_{244} y^2. \quad (32)$$

Bei einem gegebenen System müssen wir uns obige Fehler zusammengesetzt denken. Die Zerstreuungsfigur entsteht durch Superposition der-

jenigen Zerstreuungsfigur, die dem Öffnungsfehler entspricht, sowie derjenigen Figur, die den Verformungsfehlern entspricht. Hierbei ist es zweckmäßig, die letzte Figur so zu verschieben, daß als Mittelpunkt der Ellipse der durch die Verzeichnungsfehler gegebene Durchstoßungspunkt des Hauptstrahles gilt. Bei der Superposition ist allerdings zu beachten, daß hierbei das den Fehlern erster Ordnung entsprechende Geradenstück doppelt gezählt ist; es wird am besten bei Vorhandensein von Verformungsfehlern beim Öffnungsfehler weggelassen. Die endgültige Zerstreuungsfigur entsteht dann durch Superposition von zwei Ellipsen, von denen die eine (die Öffnungsellipse) ihre Achsen parallel zu den Koordinatenachsen hat.

§ 3. Neigung von Objekt, Bild, Blende gegen den Grundstrahl. Zum Schluß dieses Abschnitts wollen wir noch den Einfluß einer Neigung von Objekt-, Blenden- und Bildebenen auf die Bildfehlergrößen untersuchen. Seien φ, φ_m, φ_s, χ die Winkel, die der Grundstrahl mit der Normalen zur Objekt-, meridionalen, sagittalen Bildebene bzw. Blendenebene bildet. Seien

$$\left.\begin{aligned} x,\ y,\ z &= y\ \mathrm{tg}\,\varphi,\\ x'_s,\ y'_s,\ z'_s &= y'_s\ \mathrm{tg}\,\varphi'_s,\\ x'_m,\ y'_m,\ z'_m &= y'_m\ \mathrm{tg}\,\varphi'_m,\\ x'_B,\ y'_B,\ z'_B &= y'_B\ \mathrm{tg}\,\chi', \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

die Koordinaten der Durchstoßpunkte unserer Strahlen mit den geneigten Ebenen, und zwar im ungeneigten Koordinatensystem gemessen, so gibt eine Rechnung analog der in Teil 1 an Stelle von (24), (25) sagittal:

$$\left.\begin{aligned} x'_s + \frac{a_{13}}{a_{33}}x &= -\frac{3}{a_{33}}\Big\{\Big(b_{123}+\frac{2}{3n}a_{11}a_{13}\,\mathrm{tg}\,\varphi+\frac{2}{3n'}a_{24}a_{13}\,\mathrm{tg}\,\varphi'_s\Big)\,x\,y\\ &\quad+\Big(b_{134}+\frac{2}{3n'}a_{13}(a_{44}-a_{33})\,\mathrm{tg}\,\varphi'_s\Big)\,x\,y'_B\\ &\quad+\Big(b_{233}+\frac{2}{3n}a_{13}^2\,\mathrm{tg}\,\varphi+\frac{2}{3n'}a_{24}a_{33}\,\mathrm{tg}\,\varphi'_s\Big)\,x'_B\,y\\ &\quad+\Big(b_{334}+\frac{2}{3n'}(a_{44}-a_{33})\,a_{33}\,\mathrm{tg}\,\varphi'_s\Big)\,x'_B\,y'_B\Big\},\\ y'_s+\frac{a_{24}}{a_{33}}x+\frac{a_{44}-a_{33}}{a_{33}}y'_B &= -\frac{3}{2\,a_{33}}\Big\{b_{114}x^2+2b_{134}\,x\,x'_B+b_{334}x'^2_B\\ &\quad+\Big(b_{224}+\frac{4}{3n}a_{24}a_{22}\,\mathrm{tg}\,\varphi+\frac{4}{3n'}a_{24}^2\,\mathrm{tg}\,\varphi'_s\Big)\,y^2\\ &\quad+2\Big(b_{244}+\frac{2}{3n}a_{24}^2\,\mathrm{tg}\,\varphi+\frac{2}{3n'}a_{24}(a_{33}-a_{44})\,\mathrm{tg}\,\chi'+\frac{2}{3n'}a_{24}a_{33}\,\mathrm{tg}\,\varphi'_s\Big)\,y\,y'_B\\ &\quad+\Big(b_{444}+\frac{4}{3n'}a_{44}(a_{33}-a_{44})\,(\mathrm{tg}\,\chi'+\mathrm{tg}\,\varphi'_s)\Big)\,y'^2_B\Big\}. \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

bzw. meridional:

$$\left.\begin{aligned}
&x'_m + \frac{a_{13}}{a_{44}} x + \frac{a_{33} - a_{44}}{a_{44}} x'_B \\
&\quad = -\frac{3}{a_{44}} \Big\{ \Big(b_{133} + \frac{2}{3n} a_{11} a_{13} \operatorname{tg} \varphi + \frac{2}{3n'} a_{13} a_{24} \operatorname{tg} \varphi'_m \Big) x y \\
&\qquad + \Big(b_{134} + \frac{2}{3n'} a_{13} (a_{44} - a_{33}) \operatorname{tg} \chi' \Big) x y'_B \\
&\qquad + \Big(b_{233} + \frac{2}{3n} a_{13}^2 \operatorname{tg} \varphi + \frac{2}{3n'} a_{33} a_{24} \operatorname{tg} \varphi'_m \Big) x'_B y \\
&\qquad + \Big(b_{234} + \frac{2}{3n'} a_{33} (a_{44} - a_{33}) \operatorname{tg} \chi' \Big) x'_B y'_B \Big\} . \\
&y'_m + \frac{a_{24}}{a_{44}} y = -\frac{3}{2 a_{44}} \Big\{ b_{114} x^2 + 2 b_{134} x x'_B + b_{334} x'^2_B \\
&+ \Big(b_{224} + \frac{4}{3n} a_{22} a_{24} \operatorname{tg} \varphi + \frac{4}{3n'} a_{24}^2 \operatorname{tg} \varphi'_m \Big) y^2 \\
&+ 2 \Big(b_{244} + \frac{2}{3n} a_{24}^2 \operatorname{tg} \varphi + \frac{2}{3n'} a_{24} a_{44} \operatorname{tg} \varphi'_m \Big) y y'_B + b_{444} y'^2_B \Big\} ,
\end{aligned}\right\} \quad (35)$$

Wir untersuchen die Wirkung der Neigung der vier Ebenen auf die einzelnen Fehlergruppen.

1. Die Öffnungsfehler. Wir setzen $x = y = 0$ und erhalten sagittal:

$$\left.\begin{aligned}
x'_s &= -\frac{3}{a_{33}} \Big\{ \Big(b_{334} + \frac{2}{3n'} a_{33} (a_{33} - a_{44}) \operatorname{tg} \varphi'_s \Big) x'_B y'_B \Big\} , \\
y'_s &+ \frac{a_{44} - a_{33}}{a_{33}} y'_B = \\
&= -\frac{3}{2 a_{33}} \Big\{ b_{334} x'^2_B + \Big(b_{444} + \frac{4}{3n'} a_{44} (a_{33} - a_{44}) (\operatorname{tg} \chi' + \operatorname{tg} \varphi'_s) \Big) y'^2_B \Big\} ,
\end{aligned}\right\} \quad (36)$$

bzw. meridional:

$$\left.\begin{aligned}
x'_m + \frac{a_{33} - a_{44}}{a_{44}} x'_B &= -\frac{3}{a_{44}} \Big\{ \Big(b_{334} + \frac{2}{3n'} (a_{44} - a_{33}) a_{33} \operatorname{tg} \chi' \Big) x'_B y'_B \Big\} , \\
y'_m &= -\frac{3}{2 a_{44}} \{ b_{334} x'^2_B + b_{444} y'^2_B \} .
\end{aligned}\right\}$$

Wir erkennen erneut: Durch Neigung der sagittalen Bildebene um den Winkel

$$\operatorname{tg}\varphi_s' = \frac{3n'}{2a_{33}}\,\frac{b_{334}}{a_{33}-a_{44}} \tag{37}$$

können wir, wenn der Objektpunkt kein Stigmatpunkt war und $a_{33} \neq a_{44}$, erreichen, daß die sagittale Zerstreuungsfigur in eine meridional gelegene *Zerstreuungslinie* entartet. Die meridionale Zerstreuungsfigur läßt sich durch Neigung der Bildebene nicht zur Entartung bringen.

2. *Die Verzeichnungsfehler.* Wir setzen in (34) und (35) $x_B' = y_B' = 0$ und erhalten sagittal:

$$\left.\begin{aligned} x_s' + \frac{a_{13}}{a_{33}}x &= -\frac{3}{a_{33}}\left\{\left(b_{123} + \frac{2}{3n}a_{11}a_{13}\operatorname{tg}\varphi + \frac{2}{3n'}a_{24}a_{13}\operatorname{tg}\varphi_s'\right)xy\right\},\\ y_s' + \frac{a_{24}}{a_{33}}y &= -\frac{3}{2a_{33}}\left\{b_{114}x^2 + \left(b_{224} + \frac{4}{3n}a_{24}a_{22}\operatorname{tg}\varphi + \frac{4}{3n'}a_{24}^2\operatorname{tg}\varphi_s'\right)y^2\right\},\\ &\text{analog meridional:}\\ x_m' + \frac{a_{13}}{a_{44}}x &= -\frac{3}{a_{44}}\left\{\left(b_{123} + \frac{2}{3n}a_{11}a_{13}\operatorname{tg}\varphi + \frac{2}{3n'}a_{24}a_{13}\operatorname{tg}\varphi_m'\right)xy\right\},\\ y_m' + \frac{a_{24}}{a_{44}}y &= -\frac{3}{2a_{44}}\left\{b_{114}x^2 + \left(b_{224} + \frac{4}{3n}a_{22}a_{24}\operatorname{tg}\varphi + \frac{4}{3n'}a_{24}^2\operatorname{tg}\varphi_m'\right)y^2\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

Gleichung (38) lehrt uns: Wählen wir φ und $\varphi_m' = \varphi_s'$, d. h. die Neigung der Objekt- und Bildebenen, so aus, daß

$$\left.\begin{aligned} b_{123} + \frac{2}{3n}a_{11}a_{13}\operatorname{tg}\varphi + \frac{2}{3n'}a_{24}a_{13}\operatorname{tg}\varphi' &= 0,\\ b_{224} + \frac{4}{3n}a_{22}a_{24}\operatorname{tg}\varphi + \frac{4}{3n'}a_{24}^2\operatorname{tg}\varphi' &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

ist, so entspricht einem objektseitigen Quadrat eine Figur wie Fig. 9. Die Auflösung der Gleichungen (39) ist immer möglich, es sei denn, daß die Blende ein Stigmatpunkt sei ($a_{11} = a_{22}$). In letzterem Falle können wir durch Drehen von Objekt- und Bildebenen obigen Fall nur erreichen, wenn gleichzeitig

$$2\,b_{123}a_{24} = b_{224}a_{13} \tag{40}$$

ist.

3. Die Verformungsfehlergrößen. Wir finden sagittal:

$$\left.\begin{aligned}
x'_s + \frac{a_{13}}{a_{33}}\,x &= -\frac{3}{a_{33}}\left\{\left(b_{134} + \frac{2}{3n'}\,a_{13}\,(a_{33}-a_{44})\,\mathrm{tg}\,\varphi'_s\right)x\,y'_B\right.\\
&\qquad\left.+\left(b_{233} + \frac{2}{3n}\,a_{13}^2\,\mathrm{tg}\,\varphi + \frac{2}{3n'}\,a_{24}\,a_{33}\,\mathrm{tg}\,\varphi'_s\right)x'_B\,y\right\},\\
y'_s + \frac{a_{24}}{a_{33}}\,y + \frac{a_{44}-a_{33}}{a_{33}}\,y'_B &= -\frac{3}{a_{33}}\left\{b_{134}\,x\,x'_B + \left(b_{244} + \frac{2}{3n}\,a_{24}^2\,\mathrm{tg}\,\varphi\right.\right.\\
&\qquad\left.\left.+\frac{2}{3n'}\,(a_{33}-a_{44})\,a_{24}\,\mathrm{tg}\,\chi' + \frac{2}{3n'}\,a_{24}\,a_{33}\,\mathrm{tg}\,\varphi'_s\right)y\,y'_B\right\},
\end{aligned}\right\}$$

bzw. meridional:

$$\left.\begin{aligned}
x'_m + \frac{a_{13}}{a_{44}}\,x + \frac{a_{33}-a_{44}}{a_{44}}\,x'_B &= -\frac{3}{a_{44}}\left\{\left(b_{134} + \frac{2}{3n'}\,a_{13}(a_{44}-a_{33})\,\mathrm{tg}\,\chi'\right)x\,y'_B\right.\\
&\qquad\left.+\left(b_{233} + \frac{2}{3n}\,a_{13}^2\,\mathrm{tg}\,\varphi + \frac{2}{3n'}\,a_{24}\,a_{33}\,\mathrm{tg}\,\varphi'_m\right)x'_B\,y\right\},\\
y'_m + \frac{a_{24}}{a_{44}}\,y &= -\frac{3}{a_{44}}\left\{b_{134}\,x\,x'_B\right.\\
&\qquad\left.+\left(b_{244} + \frac{2}{3n}\,a_{24}^2\,\mathrm{tg}\,\varphi + \frac{2}{3n'}\,a_{24}\,a_{44}\,\mathrm{tg}\,\varphi'_m\right)y\,y'_B\right\}.
\end{aligned}\right\} \quad (41)$$

Man kann durch Neigung der Blenden-, Objekt- und Bildebene erreichen, daß sagittal *jedem* Objektpunkt ein meridional gerichtetes Linienelement entspricht.

Bei der Betrachtung der Bildfehlergrößen haben wir von den zehn Bildgrößen zweiter Ordnung bisher nur acht betrachtet. Die übrigen zwei Größen b_{112}, b_{222} haben, wie Gleichung (22) erkennen läßt, für das Hauptstrahlenbündel ($x'_B = y'_B = 0$) genau dieselbe Bedeutung, wie die Größen b_{334}, b_{444} für das Bündel, das vom Objektpunkt $x = y = 0$ kommt. Sie bestimmen die objektseitige Gestalt des Hauptstrahlenbündels. Wir bezeichnen die beiden Größen als *Blendenöffnungsfehlergrößen*. Sie werden bei der nun folgenden Betrachtung eine wichtige Rolle zu spielen haben.

§ 4. Abhängigkeit der Bildfehlergruppen von Objekt- und Blendenlage. Wir untersuchen zunächst die Änderung der Größen erster Ordnung. Verschieben wir den Objektpunkt um die Strecke $\bar{z}$. Seien die Koordinaten des Durchstoßpunktes eines Strahles mit der Ebene senkrecht zum Grundstrahl durch den neuen Koordinatenanfang $\bar{x}$, $\bar{y}$, dann kann man bis auf Größen *zweiter* Ordnung x, y linear durch $\bar{x}$, $\bar{y}$, x'_B, y'_B ausdrücken.

Sei

$$\left.\begin{aligned} x &= g_1 \bar{x} + l_1 x'_B, \\ y &= g_2 \bar{y} + l_2 y'_B. \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

Es ist nun aber

$$\left.\begin{aligned} x &= \bar{x} - \frac{\bar{z}}{n} n\xi, \\ y &= \bar{y} - \frac{\bar{z}}{n} n\eta. \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

Aus (43) und (22), das zunächst nach den linearen Gliedern abgebrochen werden mag, folgt

$$\left.\begin{aligned} g_1 &= \frac{\frac{n}{\bar{z}}}{\frac{n}{\bar{z}} - 2a_{11}}, & l_1 &= \frac{2a_{13}}{\frac{n}{\bar{z}} - 2a_{11}}, \\ g_2 &= \frac{\frac{n}{\bar{z}}}{\frac{n}{\bar{z}} - 2a_{22}}, & l_2 &= \frac{2a_{24}}{\frac{n}{\bar{z}} - 2a_{22}}. \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

Die Nenner in (44) sind stets von Null verschieden, da es natürlich unsinnig wäre, das Objekt in einen objektseitigen Bildpunkt der Blende zu legen. Aus (42) und den nach den Gliedern erster Ordnung abgebrochenen Gleichungen (22)

$$\left.\begin{aligned} n\xi &= -2(a_{11}x + a_{13}x'_B) = -2(\bar{a}_{11}\bar{x} + \bar{a}_{13}x'_B), \\ n\eta &= -2(a_{22}y + a_{24}y'_B) = -2(\bar{a}_{22}\bar{y} + \bar{a}_{24}y'_B), \\ n'\xi' &= \;\;2(a_{13}x + a_{33}x'_B) = \;\;2(\bar{a}_{43}\bar{x} + \bar{a}_{33}x'_B), \\ n'\eta' &= \;\;2(a_{24}y + a_{44}y'_B) = \;\;2(\bar{a}_{24}\bar{y} + \bar{a}_{44}y'_B) \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

folgt für die Änderung der Bildgrößen erster Ordnung bei Verschiebung des Objektpunktes:

$$\left.\begin{aligned} \bar{a}_{11} &= g_1 a_{11}, & \bar{a}_{22} &= g_2 a_{22}, \\ \bar{a}_{13} &= g_1 a_{13} = l_1 a_{11} + a_{13}, & \bar{a}_{24} &= g_2 a_{24} = l_2 a_{22} + a_{24}, \\ \bar{a}_{33} &= \quad l_1 a_{13} + a_{33}, & \bar{a}_{44} &= \quad l_2 a_{24} + a_{44}. \end{aligned}\right\} \tag{46}$$

In derselben Weise erhalten wir bei Änderung des bildseitigen Koordinatenanfangs, d. h. der Blendenlage, um die Strecke $\bar{z}'$, in bezug auf Größen erster Ordnung

$$\left.\begin{aligned} x'_B &= p_1 x + q_1 \bar{z}'_B, \\ y'_B &= p_2 y + q_2 \bar{z}'_B \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= -\frac{2a_{13}}{\frac{n'}{\bar{z}'}+2a_{33}}, & q_1 &= \frac{\frac{n'}{\bar{z}'}}{\frac{n'}{\bar{z}'}+2a_{33}}, \\ p_2 &= -\frac{2a_{24}}{\frac{n'}{\bar{z}'}+2a_{44}}, & q_2 &= \frac{\frac{n'}{\bar{z}'}}{\frac{n'}{\bar{z}'}+2a_{44}}, \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

und wir erhalten an Stelle von (46):

$$\left.\begin{aligned} \tilde{a}_{11} &= a_{11}+p_1a_{13}, & \tilde{a}_{22} &= a_{22}+p_2a_{24}, \\ \tilde{a}_{13} &= q_1a_{13} = a_{13}+p_2a_{33}, & \tilde{a}_{24} &= q_2a_{24} = a_{24}+p_2a_{44}, \\ \tilde{a}_{33} &= q_1a_{33}, & \tilde{a}_{44} &= q_2a_{44}, \end{aligned}\right\} \tag{49}$$

Auch hierbei sind die Nenner in (48) stets von Null verschieden, da ja die Blende nicht in einen Bildpunkt rücken darf.

Wir wollen jetzt die Größen der zweiten Ordnung mit berücksichtigen. Zunächst untersuchen wir die Abhängigkeit von der Objektlage. Die Gleichungen (43) sind auch bis zur zweiten Ordnung richtig; sie ergeben jedoch unter Beachtung von (22) statt (42):

$$\left.\begin{aligned} x &= g_1\bar{x}+l_1x'_B+\frac{6z}{n}\{b_{112}xy+b_{114}xy'_B+b_{123}yx'_B+b_{134}x'_By'_B\} \\ &= g_1\bar{x}+l_1x'_B+\frac{6z}{n}\{b_{112}g_1g_2\bar{x}\bar{y}+(b_{112}l_2+b_{114})g_1\bar{x}y'_B \\ &\qquad +(b_{112}l_1+b_{123})g_2\bar{y}x'_B \\ &\qquad +(b_{112}l_1l_2+b_{114}l_1+b_{123}l_2+b_{134})x'_By'_B\}, \\ y &= g_2\bar{y}+l_2y'_B+\frac{3z}{n}\{b_{112}x^2+2b_{123}xx'_B+b_{233}x'^2_B+b_{222}y^2 \\ &\qquad +2b_{234}yy'_B+b_{244}y'^2_B\} = g_2\bar{y}+l_2y'_B+\frac{3z}{n}\{b_{112}g_1^2\bar{x}^2 \\ &\qquad +2(b_{112}l_1+b_{123})g_1\bar{x}x'_B+(b_{112}l_1^2+2b_{123}l_1+b_{233})x'^2_B \\ &\qquad +b_{222}g_2^2\bar{y}^2+2(b_{222}l_2+b_{224})g_2\bar{y}y'_B \\ &\qquad +(b_{222}l_2^2+b_{224}l_2+b_{444})y'^2_B\}, \end{aligned}\right\} \tag{50}$$

wenn man, was ja erlaubt ist, in die quadratischen Glieder (42) einsetzt.

Setzen wir nun (50) in (22) ein, und vergleichen ebenso wie in (45) gleichhohe Potenzen, so ergibt sich schließlich, unter Beachtung von (46),

für die Änderung der Größen zweiter Ordnung bei Verschieben des Objektpunktes:

$$
\left.\begin{array}{ll}
\bar{b}_{112} = g_1^2 g_2 b_{112} & \left.\begin{array}{l}\\ \end{array}\right\} \text{Blendenöffnungsfehler} \\
\bar{b}_{222} = g_2^3 b_{222} & \\
\bar{b}_{123} = g_1 g_2 (l_1 b_{112} + b_{123}) & \left.\begin{array}{l}\\ \\ \end{array}\right\} \text{Verzeichnungsgrößen} \\
\bar{b}_{114} = g_1^2 (l_2 b_{112} + b_{114}) & \\
\bar{b}_{224} = g_2^2 (l_2 b_{222} + b_{224}) & \\
\bar{b}_{134} = g_1 \{(l_1 b_{112} + b_{123}) l_2 + (l_1 b_{114} + b_{134})\} & \left.\begin{array}{l}\\ \\ \end{array}\right\} \text{Verformungsfehler} \\
\bar{b}_{233} = g_2 \{l_1^2 b_{112} + 2 l_1 b_{123} + b_{233}\} & \\
\bar{b}_{244} = g_2 \{l_2^2 b_{222} + 2 l_2 b_{224} + b_{244}\} & \\
\bar{b}_{333} = l_2 (l_1^2 b_{112} + 2 l_1 b_{123} + b_{233}) & \left.\begin{array}{l}\\ \\ \end{array}\right\} \text{Öffnungsfehler} \\
\quad + (l_1^2 b_{114} + 2 l_1 b_{134} + b_{333}) & \\
\bar{b}_{444} = l_2^3 b_{222} + 3 l_2^2 b_{224} + 3 l_2 b_{244} + b_{444} &
\end{array}\right\} \quad (51)
$$

Wir sehen, bei fester Blende kann man je *ein* Objekt angeben, für das die Blende einen der Verzeichnungsfehler behebt; je zwei Objekte, für die einer der Verformungsfehler und je drei Objektpunkte, in denen einer der Öffnungsfehler behoben ist.

In derselben Weise kann man die Abhängigkeit der Bildfehler von der Blendenlage untersuchen. Wir erhalten, analog zu (50):

$$
\left.\begin{aligned}
x'_B &= \tilde{x}'_B - \frac{\tilde{z}'}{n'} n' \xi' = p_1 x + q_1 \tilde{x}'_B - \frac{6\tilde{z}'}{n'} \{b_{123} x y + b_{134} x y'_B \\
&\qquad + b_{233} x'_B y + b_{334} x'_B y'_B\} \\
&= p_1 x + q_1 \tilde{x}'_B - \frac{6\tilde{z}'}{n'} \{(b_{123} + b_{134} p_2 + b_{233} p_1 + b_{334} p_1 p_2) x y \\
&\qquad + (b_{134} + b_{334} p_1) q_2 x \tilde{y}'_B + (b_{233} + b_{334} p_2) q_1 y \tilde{x}'_B \\
&\qquad + b_{334} q_1 q_2 \tilde{x}'_B \tilde{y}'_B\}, \\
y'_B &= \tilde{y}'_B - \frac{\tilde{z}'}{n'} n' \eta' = p_2 y + q_2 \tilde{y}'_B - \frac{3\tilde{z}'}{n'} \{b_{114} x^2 + 2 b_{134} x x'_B \\
&\qquad + b_{334} x'^2_B + b_{224} y^2 + 2 b_{244} y y'_B + b_{444} y'^2_B\} \\
&= p_2 y + q_2 \tilde{y}'_B - \frac{3\tilde{z}'}{n'} \{(b_{114} + 2 p_1 b_{134} + p_1^2 b_{334}) x^2 \\
&\qquad + 2 (b_{134} + b_{334} p_1) q_1 x \tilde{x}'_B + b_{334} q_1^2 \tilde{x}'^2_B + (b_{224} + 2 b_{244} p_2 \\
&\qquad + b_{444} p_2^2) y^2 + 2 (b_{244} + b_{444} p_2) q_2 y \tilde{y}'_B + b_{444} q_2^2 \tilde{y}'^2_B\}.
\end{aligned}\right\} \quad (52)
$$

Unter Benutzung von (48) und (49) erhalten wir schließlich für die Änderung der Bildgrößen bei Verschiebung der Blende:

$$
\left.\begin{array}{ll}
\tilde{b}_{444} = q_2^3 b_{444} & \left.\begin{array}{l}\\ \end{array}\right\} \text{Öffnungsfehler} \\
\tilde{b}_{334} = q_1^2 q_2 b_{334} & \\
\tilde{b}_{244} = q_2^2 (p_2 b_{444} + b_{244}) & \left.\begin{array}{l}\\ \\ \end{array}\right\} \text{Verformungsfehler} \\
\tilde{b}_{233} = q_1^2 (p_2 b_{334} + b_{233}) & \\
\tilde{b}_{134} = q_1 q_2 (p_1 b_{334} + b_{134}) & \\
\tilde{b}_{123} = q_1 \{p_2 (p_1 b_{334} + b_{134}) + p_1 b_{233} + b_{123}\} & \left.\begin{array}{l}\\ \\ \end{array}\right\} \text{Verzeichnungsfehler} \\
\tilde{b}_{224} = q_2 \{p_2^2 b_{444} + 2\, p_2 b_{244} + b_{224}\} & \\
\tilde{b}_{114} = q_2 \{p_1^2 b_{334} + 2\, p_1 b_{134} + b_{114}\} & \\
\tilde{b}_{222} = p_2^3 b_{444} + 3\, p_2^2 b_{244} + 3 p_2 b_{224} + b_{222} & \left.\begin{array}{l}\\ \\ \end{array}\right\} \text{Blendenöffnungs-} \\
\tilde{b}_{112} = p_2 (p_1^2 b_{334} + 2\, p_1 b_{134} + b_{114}) & \text{fehler} \\
\quad + p_1^2 b_{233} + 2\, p_1 b_{123} + b_{112} &
\end{array}\right\} \quad (53)
$$

Wir sehen, es gibt für jeden Verformungsfehler *eine* korrigierende Blende, für jeden Verzeichnungsfehler *zwei* korrigierende Blenden.

Bei der Betrachtung, die in diesem Kapitel vorgenommen wurde, darf vielleicht noch auf folgendes aufmerksam gemacht werden. Die ganze hier vorgenommene Betrachtung behält ihren Sinn bei, wenn wir etwa ein astigmatisches Objekt bzw. Blende annehmen, deren einer Hauptschnitt nur mit unserer Symmetrieebene zusammenfallen muß. In diesem Falle bleiben alle unsere Formeln erhalten, nur ist in (44) bzw. (48) auch $\bar{z}$ bzw. $\tilde{z}'$ in der ersten Reihe mit dem Index 1, in der zweiten Reihe mit dem Index 2 zu versehen.

§ 5. Das fehlerfreie System. Verschwinden für eine Lage von Objekt und Blende alle zehn Fehlergrößen, so verschwinden sie für jede Lage von Objekt und Blende. Ein solches System stimmt bis auf Größen höherer Ordnung mit einem zweifach-symmetrischen System überein.

Ein zum Grundstrahl senkrechtes Flächenelement wird durch eine zum Grundstrahl senkrechte Blende Punkt für Punkt so abgebildet, daß jedem Punkt in der Bildebene senkrecht zum Grundstrahl durch den meridionalen Bildpunkt ein sagittales Linienelement, durch den sagittalen Bildpunkt ein meridionales Linienelement entspricht. Wir wollen ein solches System als bei unserer Näherung zweifach-symmetrisches System bezeichnen. Gleichung (51) lehrt uns unter anderem, daß die beiden Öffnungsfehler nur in einem zweifach-symmetrischen System für alle Objektpunkte verschwinden können.

Zum Schluß sei noch eine Anzahl von Fragen angeführt, die sich auf Grund der in diesem Abschnitt gewonnenen Formeln leicht behandeln lassen.

Man kann die Gleichung der kaustischen Flächen gewinnen. Zu diesem Zweck hält man in (24) einen Objektpunkt fest, bestimmt die Ebenen senkrecht zum Grundstrahl, für die bei gegebenem Objekt und Blendenpunkt in erster Näherung die Zerstreuungsfiguren entarten. Seien x', y' Durchstoßungspunkte der Strahlen mit der Ebene der Entfernung z' von der Blende. Dann ist analog zu (24), (25):

$$\left.\begin{aligned} x' &= x'_B + \frac{z'}{n'} n' \xi' = \frac{2 a_{13} z'}{n'} x + \left(1 + 2 a_{33} \frac{z'}{n'}\right) x'_B \\ &\quad + \frac{6 z'}{n'} \left(b_{133} x y + b_{134} x y'_B + b_{233} y x'_B + b_{333} x'_B y'_B\right), \\ y' &= y'_B + \frac{z'}{n'} n' \eta' = 2 a_{24} \frac{z'}{n'} y + \left(1 + 2 a_{44} \frac{z'}{n'}\right) y'_B \\ &\quad + \frac{3 z'}{n'} \left\{b_{114} x^2 + 2 b_{134} x x'_B + b_{334} x'^2_B + b_{224} y^2 + 2 b_{244} y y'_B + b_{444} y'^2_B\right\}. \end{aligned}\right\} \quad (54)$$

Wir betrachten den Strahl durch x, y und differenzieren nach x'_B, y'_B:

$$\left.\begin{aligned} d x' &= \left(1 + 2 a_{33} \frac{z'}{n'}\right) d x'_B \\ &\quad + \frac{6 z'}{n'} \left\{b_{134} x\, d y'_B + b_{233} y\, d x'_B + b_{333} (x'_B d y'_B + y'_B d x'_B)\right\}, \\ d y' &= \left(1 + 2 a_{44} \frac{z'}{n'}\right) d y'_B \\ &\quad + \frac{6 z'}{n'} \left\{b_{134} x\, d x'_B + b_{334} x'_B d x'_B + b_{244} y\, d y'_B + b_{444} y'_B d y'_B\right\}. \end{aligned}\right\} \quad (55)$$

Die Zerstreuungsfigur artet aus für:

$$\frac{\partial x'}{\partial x'_B} \frac{\partial y'}{\partial y'_B} = \frac{\partial x'}{\partial y'_B} \frac{\partial y'}{\partial x'_B}. \quad (56)$$

Wir erhalten daraus für z' die Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} &\left[1 + \frac{2 z'}{n'} (a_{33} + 3 b_{233} y + 3 b_{333} y'_B)\right]\left[1 + \frac{2 z'}{n'} (a_{44} + 3 b_{244} y + 3 b_{444} y'_B)\right] \\ &\quad = \frac{36}{n'^2} z'^2 (b_{134} x + b_{333} x'_B)(b_{134} x + b_{334} x'_B), \end{aligned}\right\} \quad (57)$$

eine quadratische Gleichung für z', die für jeden Objektpunkt $(x\,y)$ und jeden Strahl x'_B, y'_B die beiden z'-Koordinaten der zugehörigen Kaustik angibt.

Die x', y'-Koordinaten ergeben sich dann aus (54) durch Einsetzen der aus (57) gewonnenen Werte von z'. Wir erhalten so die Gleichung der Kaustiken für jeden Punkt x, y, mit x'_B, y'_B als Parameter. Die Strahlen, längs deren der Objektpunkt stigmatisch abgebildet wird, ergeben sich aus (57) durch Annullieren der Diskriminante von (57) und Auflösen der so entstehenden quadratischen Gleichung nach x'_B, y'_B.

Eine weitere Frage von Interesse ist die folgende: Welche Bildfehlergrößen treten auf, wenn wir nur die Strahlen in der Symmetrieebene berücksichtigen?

Gleichung (21) lehrt uns, daß nur die Bildfehlergrößen

$$b_{222},\ b_{224},\ b_{244},\ b_{444} \tag{58}$$

mit den Meridianstrahlen zusammenhängen. Gleichung (51) und (58) lehren uns, daß die Meridianfehlergrößen sich auch nur untereinander transformieren. Jeder Fehlergruppe gehört ein und nur einer dieser Fehler an.

Eine dritte Frage, die man stellen könnte, wäre folgende: Wie vereinfachen sich die Bildfehlerausdrücke, wenn der Grundstrahl ein Strahl ist, der im Hauptschnitt eines Prismen- oder Spiegelsystems liegt? Ein derartiges System ist dadurch gekennzeichnet, daß stets gilt

$$n\xi = n'\xi'. \tag{59}$$

Aus Gleichung (59) und (22) ergibt sich nun leicht:

$$\left.\begin{aligned} a_{11} &= -a_{13} = a_{33}, \\ b_{112} &= -b_{123} = b_{233}, \\ b_{114} &= -b_{134} = b_{334}. \end{aligned}\right\} \tag{60}$$

Es gibt also nur sechs unabhängige Bildgrößen zweiter Ordnung. Man überzeugt sich leicht, daß, wie es sein muß, die Gleichungen (60) bei Verschiebung von Objekt und Blende erhalten bleiben.

Über zwei verschiedene Flüssigkeitszustände.

Von **M. Wolfke** und **J. Mazur** in Warschau.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Dezember 1931.)

Es wurde aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante, der Dichte und direkt aus der Erwärmungskurve im flüssigen Nitrobenzol, Äthyläther und Schwefelkohlenstoff ein Umwandlungspunkt gefunden. Damit sind in diesen Substanzen zwei verschiedene Flüssigkeitszustände, flüssig I und flüssig II, festgestellt worden.

Im Jahre 1927 hat M. Wolfke[1]) gemeinsam mit W. H. Keesom die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Heliums in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen und dabei eine Unstetigkeit in ihrem Verlauf bei 2,295° K gefunden. Dieser Punkt wurde als Umwandlungspunkt zweier verschiedener Zustände des flüssigen Heliums gedeutet, was durch weitere Versuche, vor allem durch den Verlauf der Erwärmungskurve, vollständig bestätigt worden ist[2]); der Zustand oberhalb des Umwandlungspunktes wurde „flüssiges Helium I" und der Zustand unterhalb desselben „flüssiges Helium II" genannt. Dadurch war zum ersten Male die Erscheinung von zwei verschiedenen Flüssigkeitszuständen mit einem scharfen Umwandlungspunkt festgestellt worden.

Das Auftreten zweier verschiedener Zustände des flüssigen Heliums bleibt vorläufig vom molekulartheoretischen Standpunkt aus unverständlich, scheint allerdings mit der Theorie der Allotropie bei Flüssigkeiten von A. Smits[3]) im Einklang zu stehen. Die Tatsache, daß ein scharfer Umwandlungspunkt bei einer Flüssigkeit mit so außerordentlich einfachem Bau des Moleküls, wie Helium, auftritt, legt die Vermutung nahe, daß wahrscheinlich auch andere Flüssigkeiten, vielleicht sogar alle, in der Nähe des Schmelzpunktes zwei verschiedene Flüssigkeitszustände aufweisen. Dieser Gedanke hat uns veranlaßt, bei anderen Flüssigkeiten nach einem derartigen Umwandungspunkt zu suchen.

Wir begannen unsere Untersuchungen mit folgenden drei organischen Substanzen: Nitrobenzol, Äthyläther und Schwefelkohlenstoff. Diese Substanzen weisen nämlich nach den Messungen von H. Isnardi[4]) eine

---

[1]) M. Wolfke u. W. H. Keesom, Proc. Amsterdam **31**, 81, 1927; **31**, 800, 1928; Comm. Leiden Nr. 190a; C. R. Soc. Sc. Varsovie **20**, 3; **21**, 137, 1928.

[2]) W. H. Keesom u. M. Wolfke, Proc. Amsterdam **31**, 90, 1927; Comm. Leiden Nr. 190b; C. R. **185**, 1465, 1927; C. R. Soc. Sc. Varsovie **20**, 11, 1928.

[3]) A. Smits, ZS. f. phys. Chem. (A) **153**, 287, 1931.

[4]) H. Isnardi, ZS. f. Phys. **9**, 153, 1922.

Anomalie im Verlauf der Dielektrizitätskonstante mit der Temperatur auf, d. h. sie haben in der Nähe des Schmelzpunktes, jedoch deutlich oberhalb desselben, im flüssigen Zustand ein scharfes Maximum. Das Verhalten dieser Flüssigkeiten ist also ähnlich demjenigen des flüssigen Heliums in seinem Umwandlungspunkt, und es war daher zu vermuten, daß wir auch bei diesen Substanzen zwei verschiedene Flüssigkeitszustände finden würden.

Die positiven Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen hier zum ersten Male ausführlich veröffentlicht werden; kurze Mitteilungen erschienen bereits in englischer und polnischer Sprache.

Meßmethoden und Apparaturen. Die Untersuchung erfolgte für jede der drei oben genannten Substanzen in gleicher Weise.

Vor allem wurde die Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur sehr genau gemessen und zwar in einem breiten Temperaturintervall von einigen Grad unterhalb des Schmelzpunktes der zu untersuchenden Substanz an bis weit in das flüssige Gebiet hinauf.

Weiterhin wurde die Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur für den flüssigen Zustand unmittelbar vom Schmelzpunkt an gemessen.

Aus dem Verlauf der Dielektrizitätskonstante und der Dichte konnte man bereits die Temperatur des vermutlichen Umwandlungspunktes annähernd feststellen. Zur endgültigen Prüfung des tatsächlichen Vorhandenseins des vermuteten Umwandlungspunktes und zur genauen Bestimmung seiner Temperatur haben wir alsdann die Erwärmungskurve im fraglichen Temperaturintervall sorgfältig untersucht.

Wir wollen jetzt die Meßmethoden und die von uns benutzten Apparaturen näher beschreiben.

Dielektrizitätskonstante. Die Messung der Dielektrizitätskonstante geschah mit gleicher Methode und Apparatur, die seinerzeit bei den Versuchen mit flüssigem Helium benutzt wurden[1]).

Die Methode selbst ist im Prinzip eine Kompensationsmethode, indem das Einschalten der zu messenden Kapazität in einen Schwingungskreis von Hochfrequenzströmen durch meßbare Verminderung einer bekannten Kapazität des Schwingungskreises in der Weise kompensiert wird, daß die ursprüngliche Einstellung des Schwingungskreises mit einem anderen Schwingungskreis von konstanter Frequenz auf Resonanz wieder hergestellt wird. Zur Einstellung der beiden Schwingungskreise auf Resonanz wurde die bekannte Schwebungsmethode angewandt.

---

[1]) M. Wolfke u. W. H. Keesom, l. c.

Das *Schema* der Apparatur ist in Fig. 1 dargestellt. Zwei voneinander unabhängige, gleiche Schwingungskreise 1 und 2 werden von einer gemeinsamen Heizbatterie B_H und einer gemeinsamen Anodenbatterie B_A in sogenannter „constant-current"-Schaltung gespeist[1]). Die Drosselspulen D_1 und D_2 verhindern eine direkte Kopplung zwischen den beiden Schwingungskreisen. Im Schwingungskreis 1 befindet sich eine Selbstinduktionsspule L_1 und ein Seibtscher Drehkondensator C_1 von ungefähr 2500 cm Kapazität. Zum Schwingungskreis 2 gehört eine mit L_1 identische Selbstinduktionsspule L_2 und ein System von drei miteinander parallel geschalteten Kondensatoren: ein Drehkondensator C_2 von ungefähr 300 cm Kapazität, ein kleiner veränderlicher Zylinderkondensator M, den wir „Mikrokondensator"

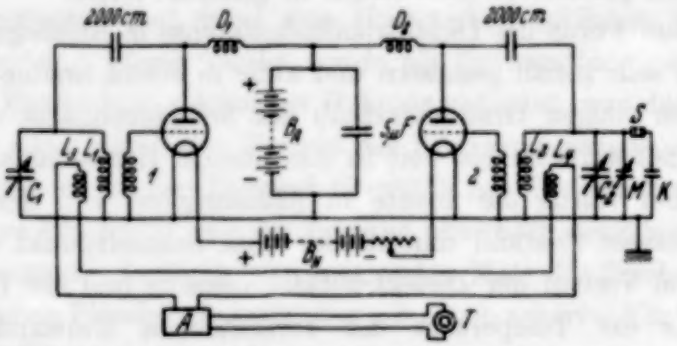


Fig. 1. Apparatur zur Messung der Dielektrizitätskonstante.

nennen werden, und der eigentliche Meßkondensator K, der vermittelst des Stöpsels S in den Schwingungskreis eingeschaltet werden kann. In manchen Fällen wurde parallel zum Kondensator C_2 noch ein Seibtscher Drehkondensator benutzt. Die Schwingungen der beiden Schwingungskreise 1 und 2 überlagern sich mit Hilfe der beiden Induktionsspulen L_3 und L_4 in einem gemeinsamen Stromkreis und erzeugen dort Schwebungen, die durch den Niederfrequenzverstärker A im Telephonhörer T verstärkt abgehört werden können. Der Schwingungskreis 1 wurde bei allen Messungen auf einer konstanten Frequenz, die der Wellenlänge von ungefähr 800 m entspricht, gehalten.

Der Drehkondensator C_2, ein sogenannter „Normalkondensator" der Firma Spindler & Hoyer, wurde von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht; seine Kapazität beträgt 1,35 cm für 1° der Drehung. Zur genaueren Ablesung wurde auf die Seitenachse des Normalkondensators eine Drehscheibe von ungefähr 15 cm Durchmesser mit einer Randskale

[1]) Vgl. J. Zenneck u. H. Rukop, Lehrbuch d. drahtl. Telegraphie 1925, S. 607, Fig. 547.

aufgesetzt; die Drehung dieser Scheibe um ein Skalenteilchen bewirkt eine Kapazitätsänderung des Normalkondensators um 0,16 cm.

Der Mikrokondensator M ist im Schnitt in Fig. 2 dargestellt. Im Innern des Eisenzylinders A befindet sich ein kleiner, unten geschlossener Hohlzylinder B aus Messing, der mittels des Ebonitringes C_1 und des Bernsteinpfropfens C_2 isoliert festgehalten wird. Der mit ihm koaxiale volle Eisenzylinder D bildet die Verlängerung einer Mikrometerschraube E und kann mit ihr in seiner Achse verschoben werden. Diese Mikrometerschraube hat ein sehr genau geschnittenes Gewinde von 0,5 mm Gang; sie ist in eine

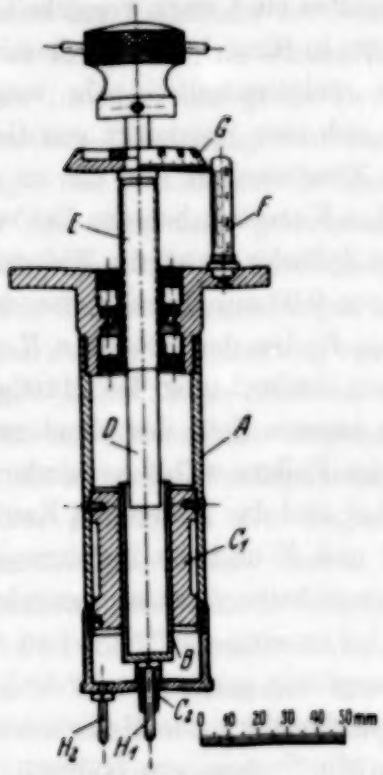


Fig. 2. Mikrokondensator.

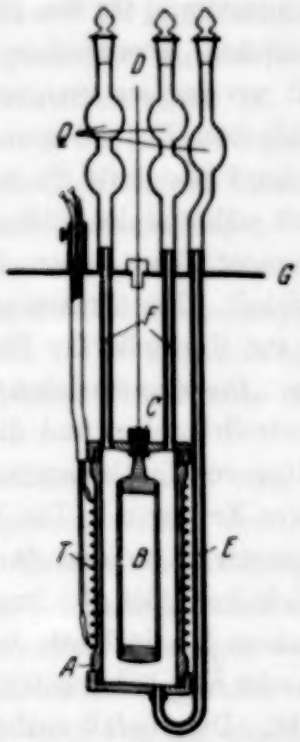


Fig. 3. Meßkondensator.

aus zwei Teilen zusammengeschraubte Mutter gefaßt und hat dadurch keinen Leergang. Die Stellung des Mikrokondensators wird auf der Seitenskale F und der Trommelskale G abgelesen. Der bewegliche Zylinder D ragt in seiner oberen extremen Stellung noch 10 mm in das Innere des Hohlzylinders B ein und ist noch in seiner untersten Stellung 20 mm vom Boden entfernt; auf diese Weise ist der Einfluß der Ränder beseitigt und die Kapazitätsänderungen verlaufen mit der Trommeldrehung streng linear, was durch genaue Eichung des Mikrokondensators geprüft wurde. Die gesamte Kapazitätsänderung des Mikrokondensators beträgt auf 6000 Teilstriche der Trommelskale 5,2 cm, was für 1 Teilstrich $8{,}7 \cdot 10^{-4}$ cm gibt.

Die Zuleitung H_1 führt zu dem isolierten Zylinder B, die Zuleitung H_2 steht durch Vermittlung des Gehäuses A mit dem beweglichen Zylinder D in leitender Verbindung.

Der Meßkondensator K ist in Fig. 3 dargestellt. Im Innern eines aus weichem Gußstahl angefertigten Zylinders A, der durch zwei aufgeschraubte und außen verlötete Deckel geschlossen ist, befindet sich in koaxialer Lage der im Innern hohle, nach außen jedoch vollständig geschlossene Stahlzylinder B. Dieser Zylinder ist an dem Isolationspfropfen C starr befestigt und hat eine isolierte Zuleitung D, wobei der äußere Zylinder A geerdet wird. Alle Teile des Meßkondensators sind stark vernickelt. Das Isolationsmaterial für den Pfropfen C mußte in Hinsicht auf die chemischen, mechanischen, thermischen und Isolationseigenschaften sehr sorgfältig gewählt werden; am geeignetsten erwies sich eine Spezialart von Gallalit. Das Röhrchen E dient zum Füllen des Kondensators mit der zu untersuchenden Flüssigkeit; die beiden Röhrchen F ermöglichen das Entweichen der Luft während des Füllens. Auf dem Zylinder A ist ein Widerstandsthermometer T aus reinem Platindraht von 0,03 mm Durchmesser isoliert aufgewickelt. Die Quarzansätze Q an den Enden der Röhrchen E und F dienen zur Kontrolle der Füllung und zur Beobachtung des Flüssigkeitsniveaus. Die abgerundeten Formen der inneren Teile des Kondensators, die Kontrollröhrchen und die Methode des Füllens selbst verhindern das Verbleiben von Luftblasen in der Flüssigkeit und das Bilden von Kavitäten bei ihrem Erstarren. Die Röhrchen E und F und die Zuführung zum Thermometer T werden durch die Messingscheibe G zusammengehalten. Diese Scheibe bildet gleichzeitig den Deckel zu einem zylindrischen Gefäß aus starkem Messingblech, welches mit sorgfältig gereinigtem Petroläther, Pentan oder Äthyläther gefüllt ist und in welches der ganze Meßkondensator eintaucht. Dies Gefäß enthält außerdem ein System von Rührern. Das Messinggefäß befindet sich seinerseits in einem weiteren Bad aus einer der eben genannten Flüssigkeiten im Innern eines großen Vakuummantelgefäßes, in welchem ein zweites System von Rührern angebracht ist. Am Boden des Vakuummantelgefäßes befindet sich eine ringförmige Kupferkammer mit Zuleitungs- und Ableitungsröhren, wie C in Fig. 4. Diese Vorrichtung dient zur genauen Einstellung der Temperatur des Bades im Vakuummantelgefäß und dadurch im Kondensator selbst, was durch entsprechendes Durchleiten von flüssiger Luft oder zweckmäßig temperierter Luft durch die Kupferkammer bewirkt wird. Diese Temperaturregulierung wurde von R. Gans und A. Fonseca benutzt[1]).

[1]) R. Gans u. A. Fonseca, Ann. d. Phys. (4) **61**, 747, 1920.

Die Temperatur wurde bei den Messungen der Dielektrizitätskonstante, sowie bei den Dichtemessungen und bei der Aufnahme der Erwärmungskurve, mit Widerstandsthermometern aus reinem Platindraht, von ungefähr 100 Ohm Widerstand, gemessen. Das auf dem Meßkondensator aufgewickelte Platinthermometer sowie die anderen Platinthermometer wurden während der Versuche mehrmals geeicht. Als Normalthermometer zum Eichen diente ein Platinwiderstandsthermometer, welches mit dem Wasserstoffthermometer des Kältelaboratoriums in Leiden verglichen worden war. Die Eichung unseres Thermometers geschah in der Weise, daß man das Verhältnis des Widerstandes des Platinthermometers bei gegebener Temperatur zu seinem Widerstand bei 0° C als Funktion der Temperatur für eine sehr große Reihe von Temperaturen bestimmte, da die quadratische Gleichung von Callendar bekanntlich schon bei — 40° C versagt. Der Widerstand des Thermometers wurde mit einem Potentiometer der Firma Carpentier gemessen. Die Empfindlichkeit der Meßmethode war ungefähr 0,005° C/Skalenteile des Galvanometerausschlages.

Die Temperaturmessungen sowie die Einstellung der Kondensatoren geschah aus einer Entfernung von etwa 5 m von der Hochfrequenzapparatur, um alle kapazitiven Einflüsse zu vermeiden. Die Drehkondensatoren wurden mit Seidenfäden eingestellt und die Mikrometerschraube mit Hilfe eines 4,5 m langen Preßspanrohres gedreht.

Die Messungen der Kapazität des Meßkondensators und größere Kapazitätsänderungen wurden durch Kompensation mit dem Normalkondensator ausgeführt, hingegen wurden kleinere Veränderungen der Kapazität des Meßkondensators, die unter dem Temperatureinfluß erfolgten, mit dem Mikrokondensator kompensiert. Bei allen Messungen wurde auf das Verschwinden der Schwebungen im Telephonhörer eingestellt, wobei es, des Zieheffektes wegen von Wichtigkeit ist, stets von der gleichen Seite der Resonanzkurve an die Resonanzstellung heranzugehen. Beim Einhalten aller nötigen Vorsichtsmaßregeln betrug die Genauigkeit der Kapazitätsmessung im Mittel fünf Teilstriche des Mikrokondensators, was einem mittleren Einstellfehler von ungefähr $4{,}35 \cdot 10^{-3}$ cm entspricht. Da die Kapazität des leeren Meßkondensators 27 cm beträgt, so war der mittlere Fehler einer einzelnen Messung nicht größer als $1{,}6 \cdot 10^{-2}\%$.

Die Werte für die Dielektrizitätskonstante der betreffenden Substanz bei verschiedenen Temperaturen folgten aus den Messungen der Kapazität des leeren und des mit der zu untersuchenden Substanz gefüllten Meßkondensators. Die kleine Korrektur für die Kapazität der Zuleitungen des Meßkondensators usw. konnte durch dessen Eichung mit chemisch

reinem Benzol ermittelt werden, wobei für die Dielektrizitätskonstante des Benzols bei 18° C der Wert 2,28 angenommen worden ist[1]). Entsprechend der oben angegebenen Genauigkeit der Kapazitätsmessung sind die gemessenen Werte der Dielektrizitätskonstante bis auf die vierte Dezimale als sicher zu betrachten.

Dichte. Die Dichte der zu untersuchenden Substanz wurde in Abhängigkeit von der Temperatur mit Hilfe der gleichen Methode gemessen, welche seinerzeit H. Kamerlingh Onnes und J. D. Boks[2]) bei flüssigem Helium benutzt haben. Diese Methode ist im Prinzip eine Dilatometermethode, d. h. sie beruht auf direkter Messung des Volumens einer bekannten Masse der Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen.

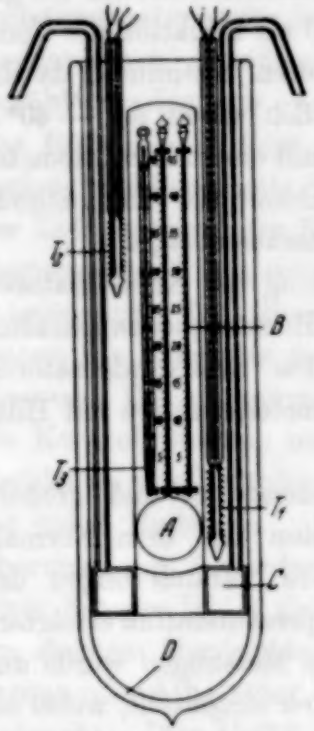


Fig. 4. Dilatometer.

Die Apparatur ist in Fig. 4 dargestellt. Das eigentliche Dilatometer *A* ist aus Quarzglas hergestellt und sein Gefäß hat ein Volumen von 15,6 cm³. Das Steigrohr von 3 mm Durchmesser wurde in bekannter Weise kalibriert. Die Temperaturänderungen bewirken außer der Ausdehnung noch ein Verdampfen der Flüssigkeit bzw. die Verflüssigung des gesättigten Dampfes, was auch einen Einfluß auf die Niveaustellung hat. Um diesen Fehler zu korrigieren, wurde ein zweites, genau gleiches Quarzröhrchen *B* ohne Gefäß benutzt, in welchem nur eine ganz geringe Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit eingeschlossen war; in diesem zweiten Röhrchen waren die Niveauveränderungen allein durch das Verdampfen der Flüssigkeit bzw. das Verflüssigen des gesättigten Dampfes bewirkt und konnten bei der abgelesenen Niveaustellung im Röhrchen *A* in Abzug gebracht werden. Beide Röhrchen sind oben mit eingeschliffenen Quarzpfropfen dicht verschlossen.

Das ganze Dilatometer befindet sich in einem Bad im Vakuummantelgefäß *D*. Die Wahl einer entsprechenden Flüssigkeit für dieses Bad bereitete große Schwierigkeiten, weil alle üblichen Kühlflüssigkeiten in tieferen Temperaturen trübe werden und die Ablesung des Dilatometers verhindern. Nach langen Versuchen hat sich am zweckmäßigsten eine Mischung von

[1]) Vgl. I. Estermann, ZS. f. phys. Chem. (B) 1, 140, 1928.
[2]) H. Kamerlingh Onnes u. J. D. Boks, Comm. Leiden Nr. 170b, 1924.

Äthyläther mit Äthylalkohol erwiesen; der Alkohol bindet jede Spur von Feuchtigkeit und auf diese Weise bleibt die Mischung bis — 120° C vollständig klar.

Die Temperatureinstellung des Bades geschah mittels der ringförmigen Kupferkammer C, durch welche mit Hilfe einer Pumpe entweder flüssige Luft oder entsprechend temperierte Luft durchgeblasen wurde. Diese Temperatureinstellung konnte sehr genau geschehen, so daß in den meisten Fällen die Dichtemessungen bei den gleichen Temperaturen ausgeführt werden konnten, bei denen vorher die Dielektrizitätskonstante gemessen wurde. Ein Satz von Rührern, der in die Fig. 4 nicht eingezeichnet ist, sorgte für gleichmäßige Temperaturverteilung im ganzen Vakuummantelgefäß. Die Temperatur selbst wurde durch zwei Platinwiderstandsthermometer T_1 und T_2 genau gemessen und annähernd am Pentan- oder Quecksilberthermometer T_3 abgelesen. Der 0,03 mm starke Platindraht der beiden Widerstandsthermometer T_1 und T_2 war auf Pyrexröhrchen von 12 mm Durchmesser auf mit Flußsäure geätzten Gewinden aufgewickelt. Die Ablesung des Flüssigkeitsniveaus im Dilatometer wurde nur dann vorgenommen, wenn alle drei Thermometer die gleiche Temperatur anzeigten, wobei der Temperaturanstieg ungefähr 2°/Stunde betrug.

Die Ablesungen am Dilatometer konnten mit einer Genauigkeit von 0,2 mm geschehen, was einer Volumenveränderung von 1,5 mm^3 entspricht, so daß das Volumen mit einer Genauigkeit von 0,01% gemessen wurde. Die Masse war bis auf 0,0001 g genau gewogen. Auf diese Weise kann die gemessene Dichte bis auf die vierte, sogar fünfte Dezimale angegeben werden.

Erwärmungskurve. Zur Aufnahme der Erwärmungskurven diente ein durchsichtiges Vakuummantelgefäß von ungefähr 5,5 cm innerem Durchmesser und 36 cm Tiefe. An seinem Boden war eine ringförmige Kupferkammer (wie C in Fig. 4) angebracht, welche zur Einstellung der Anfangstemperatur diente. Die zu untersuchende Flüssigkeit füllte das Gefäß bis zu zwei Drittel seiner Höhe aus. Oben war das Gefäß mit einem Korkdeckel dicht verschlossen. Ein Platinwiderstandsthermometer, welches auf ein Pyrexröhrchen (wie T_1 und T_2 in Fig. 4) aufgewickelt war, ragte durch den Deckel in die Flüssigkeit ein. Dies Thermometer war in der Achse des Gefäßes beweglich angebracht und diente gleichzeitig als Rührer.

Die Aufnahme der Erwärmungskurve geschah in der Weise, daß man die zu untersuchende Flüssigkeit bis dicht an ihren Erstarrungspunkt, d. h. ungefähr 1° oberhalb desselben, abkühlte und dann unter ständigem Rühren den Temperaturanstieg beobachtete. Zu diesem Zweck war das

Widerstandsthermometer an den Kompensationsapparat angeschlossen und wir haben je 10 Sekunden den Galvanometerausschlag auf einer vorher geeichten Skale abgelesen. Der Temperaturanstieg erfolgte bei allen Versuchen langsam mit 0,03 bis 0,1°/Minute, was auf der Skale des Galvanometers einer Fortbewegung des Lichtzeigers um 6 bis 20 mm/Minute entsprach. Die Temperatur, bei welcher die regelmäßige Bewegung des Lichtzeigers des Galvanometers auf der Skale durch plötzliches Anhalten unterbrochen wurde, haben wir genau nach der Kompensationsmethode als die Temperatur des gesuchten Umwandlungspunktes bestimmt.

Aus der mittleren Geschwindigkeit des Temperaturanstieges in der Umgebung des Umwandlungspunktes und aus der Zeit seines Verweilens im Umwandlungspunkt selbst konnte, unter Berücksichtigung der Masse der untersuchten Flüssigkeit und ihrer spezifischen Wärme, die Umwandlungswärme annähernd berechnet werden.

Auch die Abkühlungskurven bei fallender Temperatur wurden mehrmals beobachtet und es ergaben sich dabei dieselben Werte für die Temperaturen der Umwandlungspunkte. Diese Messungen sind jedoch nicht so genau, weil die durch die Kühlvorrichtung bewirkte Abkühlung nicht so regelmäßig wie der durch die konstante Außentemperatur bedingte Temperaturanstieg verläuft.

Nitrobenzol. Das zu den Versuchen benutzte Nitrobenzol wurde durch Nitrieren von chemisch reinem, kristallisiertem Benzol gewonnen. Das Präparat wurde in üblicher Weise sorgfältig gereinigt: mehrmals mit destilliertem Wasser, dann mit schwacher Lauge und wieder mit destilliertem Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium in einem Warmbad getrocknet. Das so gereinigte Nitrobenzol wurde mehrmals durch Destillation fraktioniert und zum Aufbewahren in kleine, aus dunkelbraunem Glas hergestellte Kolben gefüllt. Nach der Füllung wurden die Kolben unter chemisch reiner Stickstoffatmosphäre mit einem Gebläse zugeschmolzen, im Dunkeln aufbewahrt und erst unmittelbar vor dem Füllen der Meßapparate geöffnet. Die Reinheit des Nitrobenzols haben wir mit einem Pulfrichschen Refraktometer öfters im Laufe der Versuche geprüft.

Die Dielektrizitätskonstante des Nitrobenzols wurde sowohl im festen wie im flüssigen Zustand in einem Temperaturintervall von — 64,38 bis + 30,01° C bei 41 verschiedenen Temperaturen gemessen[1]). Die Dichtemessungen wurden nur im flüssigen Zustand zwischen 6,43 und 30,01° C bei 35 Temperaturen durchgeführt[2]).

[1]) J. Mazur, Nature **126**, 993, 1930; C. R. Soc. Pol. Phys. **5**, 181, 1931.
[2]) J. Mazur, Nature **127**, 893, 1931.

Die Ergebnisse der Messungen sind in dem uns hier interessierenden Temperaturintervall in Fig. 5 graphisch dargestellt und in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. Nitrobenzol.

Temperatur ° C	Dielektrizitäts-konstante	Dichte	Zustand
0,02	10,288	—	Fest
3,91	10,544	—	„
5,50	11,365	—	„
6,01	10,973	—	Flüssig II
6,43	—	1,2413	„
7,16	11,292	1,2351	„
8,54	17,916	1,2246	„
9,02	27,661	1,2205	„
9,40	34,358	1,2173	„
9,60	38,153	1,2145	Flüssig I
10,76	—	1,2130	„
15,72	37,004	1,2075	„
19,65	36,274	1,2033	„
23,91	35,893	1,1989	„
30,01	35,410	1,1925	„

In die Fig. 5 sind alle in dem betreffenden Temperaturintervall gemessenen Punkte eingetragen, dagegen in die Tabelle 1 nur einige charakteristische Werte der Dielektrizitätskonstante und der Dichte aufgeführt.

Wir sehen, daß die Kurve, welche den Verlauf der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur darstellt, zwei Unstetigkeiten aufweist. Ein kleiner Sprung S von ungefähr 0,4 liegt zwischen 5,50 und 6,01° C, d. h. beim Übergang des Nitrobenzols aus dem festen in den flüssigen Zustand[1]). Ein starkes, steil ansteigendes Maximum U der Dielektrizitätskonstante von sehr hohem Werte 38,153 befindet sich im flüssigen Gebiet des Nitrobenzols bei 9,6° C. Der Verlauf der Kurve vor und hinter dem Maximum U ist ganz verschieden: im Temperaturintervall von 1° steigt die Dielektrizitätskonstante vor dem Maximum um ungefähr 20, hingegen fällt sie hinter dem Maximum nur um ungefähr 0,3/Grad.

Der Verlauf der Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt in der Umgebung des Maximums der Dielektrizitätskonstante ebenfalls eine Unstetigkeit. Die Dichtekurve läßt sich durch zwei Gerade darstellen, welche verschiedene Neigungen aufweisen: diejenige bei tieferen Temperaturen fällt um 0,0087/Grad und diejenige im Gebiet der höheren Tempera-

[1]) Nach neuesten Messungen von I. Masson (Nature **128**, 726, 1931) liegt der Schmelzpunkt des Nitrobenzols bei 5,85° C.

turen nur um 0,0011/Grad, also achtmal langsamer. Zwischen 9,40 und 10,76° C liegen die Punkte unregelmäßig; die Verlängerungen der beiden Geraden schneiden sich ungefähr bei 9,6° C, also in der unmittelbaren Nähe der Temperatur des Maximums U der Dielektrizitätskonstante.

Diese ausgeprägten Unstetigkeiten der Dielektrizitätskonstante und der Dichte des Nitrobenzols in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bei ungefähr 9,6° C beweisen, daß im flüssigen Nitrobenzol in unmittelbarer Nähe dieser Temperatur eine tiefgreifende Umwandlung stattfindet. Um den vermuteten Umwandlungspunkt genauer festzustellen, haben wir die Erwärmungskurve in diesem Temperaturintervall mehrere Male sorgfältig aufgenommen[1]). Wir haben oberhalb des Schmelzpunktes ein regelmäßiges Ansteigen der Temperatur um 0,033°/Minute, dann ein plötzliches *Anhalten* von 45 Sekunden und weiterhin einen regelmäßigen Anstieg um 0,030°/Minute festgestellt. Dies Anhalten gab uns den endgültigen Beweis für die Existenz des von uns vorausgesehenen Umwandlungspunktes. Eine direkte Messung der Temperatur des *Umwandlungspunktes* des flüssigen Nitrobenzols aus der Erwärmungskurve ergab den Wert 9,5° unter Atmosphärendruck; dieser Punkt ist in Fig. 5 durch die unterbrochene Linie angezeigt. Wir sehen, daß der Umwandlungspunkt des flüssigen Nitrobenzols um 3,65° oberhalb seines Schmelzpunktes liegt.

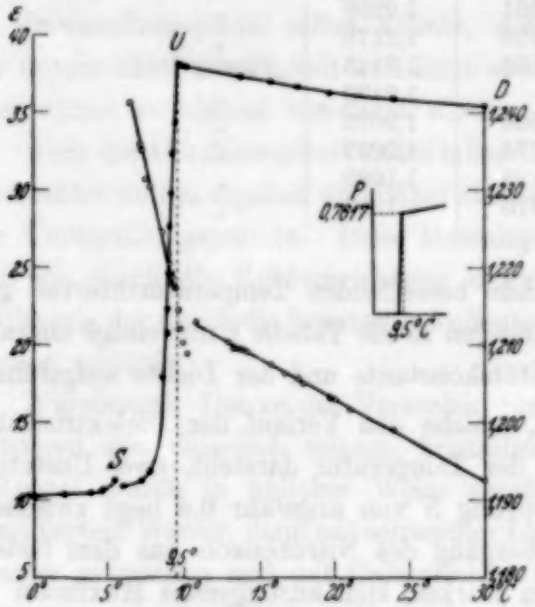


Fig. 5. Nitrobenzol.
Dielektrizitätskonstante ε.
Dichte D.
dielektr. Polarisation P.

Entsprechend der von W. H. Keesom und M. Wolfke[2]) angenommenen Nomenklatur nennen wir den Zustand des flüssigen Nitrobenzols oberhalb seines Umwandlungspunktes *„flüssiges Nitrobenzol I"* und unterhalb desselben *„flüssiges Nitrobenzol II"*.

---

[1]) M. Wolfke u. J. Mazur, Nature **127**, 741, 1931.
[2]) W. H. Keesom u. M. Wolfke, l. c.

Aus der Geschwindigkeit des Temperaturanstieges der Erwärmungskurve und der Dauer des Anhaltens der Temperatur im Umwandlungspunkt kann man, unter Berücksichtigung der Masse und der spezifischen Wärme des flüssigen Nitrobenzols, seine Umwandlungswärme annähernd berechnen. Wir haben auf diese Weise für die *Umwandlungswärme* des Nitrobenzols vom Zustand flüssig II in flüssig I den Wert 0,14 cal/g erhalten. Dieser Wert ist von gleicher Größenordnung wie die Umwandlungswärme des flüssigen Heliums II in flüssiges Helium I[1]) und deutet darauf hin, daß wir es in diesem Falle mit einer analogen Erscheinung zu tun haben. Allerdings besteht ein Unterschied darin, daß die dielektrische Polarisation im Umwandlungspunkt des flüssigen Nitrobenzols eine stark ausgeprägte Unstetigkeit aufweist[2]) (Fig. 5), wogegen sie im flüssigen Helium unverändert zu bleiben scheint[3]).

Die etwas schnellere Temperatursteigung der Erwärmungskurve des Nitrobenzols unterhalb seines Umwandlungspunktes weist darauf hin, daß die spezifische Wärme des flüssigen Nitrobenzols II etwas kleiner als diejenige des flüssigen Nitrobenzols I ist.

Wir haben auch provisorisch den Brechungsindex des flüssigen Nitrobenzols in Abhängigkeit von der Temperatur mit einem Pulfrichschen Refraktometer gemessen und haben im Umwandlungspunkt eine Unstetigkeit festgestellt.

Äthyläther. Als Ausgangsprodukt wurde chemisch reiner Äthyläther zur Analyse benutzt. Zur weiteren Reinigung wurde der Äthyläther mit einer Wasserlösung von Chlorcalcium gemischt, mit destilliertem Wasser gewaschen und mit einer Wasserlösung von Natriumcarbonat geschüttelt. Auf diese Weise wurden die möglicherweise vorhandenen Spuren von Alkohol beseitigt. Nach dieser Behandlung wurde der Äthyläther mit Chlorcalcium getrocknet und 12 Stunden lang über metallischem Natrium gekocht. Danach wurde der Äthyläther destilliert und die mittlere Fraktion nochmals 5 Stunden lang über metallischem Natrium gekocht. Die mittlere Fraktion aus einer weiteren Destillation wurde in gleicher Weise wie Nitrobenzol in dunkelbraunen Glaskolben aufbewahrt. Das lange Kochen des Äthyläthers über metallischem Natrium war notwendig, um ihn vollständig von Wasserspuren zu befreien, da bekanntlich Äthyläther mit 1,3% Wasser eine azeotrope Mischung bildet, welche sehr schwer durch Destillation

[1]) M. Wolfke u. W. H. Keesom, l. c.
[2]) M. Wolfke u. J. Mazur, Nature **128**, 584, 1931.
[3]) M. Wolfke u. W. H. Keesom, l. c.

getrennt werden kann[1]). Die Reinheit des Äthyläthers wurde ebenfalls refraktometrisch geprüft.

Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Äthyläthers wurde in einem Temperaturintervall von — 131,85 bis + 41,99° C, also im festen und flüssigen Zustand, bei 140 verschiedenen Temperaturen bestimmt[2]). Die Dichte wurde nur im flüssigen Zustand zwischen — 117,19 und + 34,98° C gemessen[3]).

Die Meßergebnisse sind in Fig. 6 graphisch dargestellt, und in Tabelle 2 sind Werte einiger der wichtigsten Punkte aufgeführt.

Tabelle 2. Äthyläther.

Temperatur ° C	Dielektrizitäts-konstante	Dichte	Zustand
— 120,00	2,040	—	Fest
— 117,49	2,064	—	„
— 117,19	2,927	0,8654	Flüssig II
— 112,49	2,134	0,8634	„
— 110,31	2,971	0,8626	„
— 107,36	6,312	—	„
— 107,21	—	0,8617	„
— 106,00	9,334	0,8599	„
— 105,75	12,326	0,8597	„
— 105,63	12,256	0,8596	„
— 105,42	12,386	0,8595	Flüssig I
— 104,21	—	0,8581	„
— 100,04	11,372	0,8531	„
— 95,15	10,651	0,8474	„
— 90,21	9,977	0,8425	„

Wir sehen bei Äthyläther einen ähnlichen Verlauf der Dielektrizitätskonstante und der Dichte mit der Temperatur wie bei Nitrobenzol. Beim Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand zwischen — 117,49 und — 117,19° C im Punkte *S* sehen wir einen Sprung der Dielektrizitätskonstante um ungefähr 0,9. Weiterhin steigt die Dielektrizitätskonstante zu einem steilen Maximum *U* mit dem Wert 12,386 bei — 105,42° C an. Der Anstieg vor dem Maximum beträgt ungefähr 4,7/Grad und hinter ihm nur ungefähr 0,3/Grad. Das Maximum ist also weniger ausgeprägt als beim Nitrobenzol.

---

[1]) Vgl. J. Timmermans u. F. Martin, Travaux du Bureau Int. d'Etalons phys.-chim. III, S. 23, 1928.

[2]) J. Mazur, Nature **126**, 649, 1930; C. R. Soc. Pol. Phys. **5**, 181, 1931. Habilitationsschrift, Technische Hochschule Warschau 1931.

[3]) J. Mazur, Nature **127**, 270, 1931; C. R. Soc. Pol. Phys. **5**, 349, 1931.

Die Dichtekurve läßt sich auch bei Äthyläther durch zwei Gerade darstellen; diejenige bei tieferen Temperaturen hat eine Neigung von 0,0004/Grad, diejenige bei höheren Temperaturen fällt dreimal schneller um 0,0012/Grad. Zwischen den beiden Geraden liegt eine Reihe unregelmäßig verteilter Punkte. Der Schnittpunkt der Verlängerungen der beiden Dichtegeraden befindet sich bei ungefähr — 107,1° C, also in der Nähe der Temperatur des Maximums U der Dielektrizitätskonstante.

Die von uns im flüssigen Äthyläther aufgenommenen Erwärmungskurven zeigen unmittelbar oberhalb des Schmelzpunktes einen regelmäßigen Temperaturanstieg von 0,033°/Minute, dann bei der Temperatur — 105,4° C ein Anhalten von 30 Sekunden und schließlich einen weiteren regelmäßigen, jedoch schnelleren Anstieg der Temperatur um 0,053°/Minute[1]).

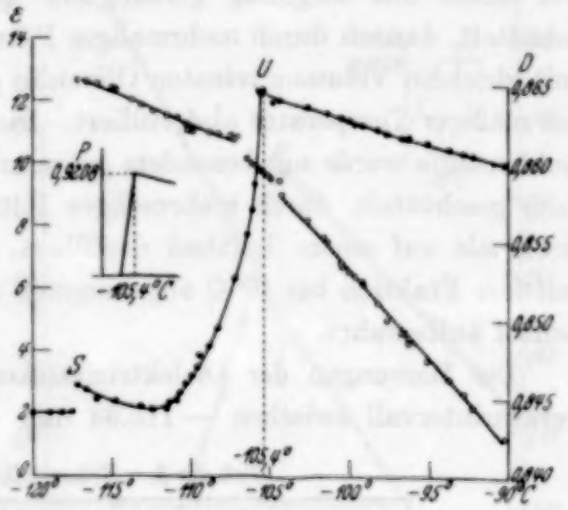


Fig. 6. Äthyläther.
● Dielektrizitätskonstante ε.
○ Dichte D.
dielektr. Polarisation P.

Wir sehen also, daß flüssiger Äthyläther ebenfalls zwei verschiedene Flüssigkeitszustände I und II aufweist. Der *Umwandlungspunkt* des flüssigen Äthyläthers II in flüssigem Äthyläther I liegt bei — 105,4° C, also ungefähr 12° oberhalb seines Schmelzpunktes; in Fig. 6 ist dieser Punkt durch die unterbrochene Linie gegeben.

Die von uns annähernd aus der Erwärmungskurve berechnete *Umwandlungswärme* des Äthyläthers beim Übergang aus dem Zustand flüssig II in flüssig I beträgt 0,07 cal/g, also nur die Hälfte derjenigen des flüssigen Nitrobenzols.

Der schnellere Anstieg der Temperatur bei der Erwärmungskurve des Äthyläthers oberhalb seines Umwandlungspunktes bedeutet eine größere spezifische Wärme des flüssigen Äthyläthers II als im Zustand flüssig I, im Gegensatz zu Nitrobenzol.

---

[1]) M. Wolfke u. J. Mazur, Nature **126**, 684, 1930; C. R. Soc. Pol. Phys. **5**, 201, 1931.

Die dielektrische Polarisation, berechnet aus der Dielektrizitätskonstante und der Dichte des flüssigen Äthyläthers, hat einen ähnlichen Verlauf mit der Temperatur wie die Dielektrizitätskonstante selbst, d. h. sie hat ein spitzes Maximum im Umwandlungspunkt[1]) (Fig. 6).

Aus dem Vergleich mit Nitrobenzol sehen wir, daß die ganze Umwandlungserscheinung im Äthyläther weniger ausgeprägt ist; dies ist auch deutlich aus den Fig. 5 und 6 zu ersehen, wenn man berücksichtigt, daß die Skale der Ordinaten in der Fig. 6 zweimal größer als diejenige in Fig. 5 ist.

Schwefelkohlenstoff. Der chemisch reine Schwefelkohlenstoff wurde vor allem mit sorgfältig gereinigtem Quecksilber 60 Stunden lang geschüttelt, danach durch mehrmaliges Filtrieren vom Quecksilber getrennt, mit gleichem Volumen reinsten Olivenöls gemischt und auf einem Luftbad bei mäßiger Temperatur abdestilliert. Die mittlere Fraktion des Schwefelkohlenstoffs wurde mit besonders gebranntem Chlorcalcium einige Stunden lang geschüttelt, durch mehrmaliges Filtrieren von diesem getrennt und nochmals auf einem Luftbad destilliert. Zu den Messungen wurde die mittlere Fraktion bei 46° C abgenommen und in gleicher Weise wie Nitrobenzol aufbewahrt.

Die Messungen der Dielektrizitätskonstante wurden in einem Temperaturintervall zwischen — 115,34 und + 20,01° C in 145 Punkten aus-

Tabelle 3. Schwefelkohlenstoff.

Temperatur °C	Dielektrizitätskonstante	Dichte	Zustand
— 115,34	2,810	—	Fest
— 113,27	2,810	—	„
— 112,25	2,813	—	„
— 112,00	2,819	—	Flüssig II
— 111,59	—	1,4748	„
— 107,31	2,811	—	„
— 105,20	—	1,4630	„
— 101,33	2,839	—	„
— 97,36	—	1,4485	„
— 95,42	2,885	—	„
— 90,69	2,932	—	„
— 90,38	—	1,4355	„
— 90,00	2,936	—	Flüssig I
— 89,45	2,934	—	„
— 88,90	—	1,4331	„
— 82,57	—	1,4232	„
— 75,13	2,895	—	„
— 74,48	—	1,4106	„
— 68,21	—	1,4008	„
— 60,35	2,854	—	„

[1]) M. Wolfke u. J. Mazur, Nature **127**, 236, 1931; C. R. Soc. Pol. Phys. **5**, 357, 1931.

geführt[1]), und die Dichte wurde bei 121 verschiedenen Temperaturen im flüssigen Zustand von — 111,59 bis + 20,00° C gemessen[2]).

Die Meßresultate sind graphisch in Fig. 7 dargestellt und in der Tabelle 3 zum Teil aufgeführt.

Der Verlauf der Dielektrizitätskonstante des Schwefelkohlenstoffs in Abhängigkeit von der Temperatur ist ganz analog demjenigen des Nitrobenzols und des Äthyläthers, jedoch ist der Sprung S beim Schmelzpunkt und das spitze Maximum U im Umwandlungspunkt bedeutend schwächer ausgeprägt; die Skale der Ordinaten der Dielektrizitätskonstante in Fig. 7 ist 400 mal größer als bei Nitrobenzol (Fig. 5). Im Schmelzpunkt zwischen — 112,25 und — 112,00° C steigt die Dielektrizitätskonstante um 0,006 und im Maximum U bei — 90° C erreicht sie einen Wert von nur 2,936 mit einer Steigung von 0,008/Grad links des Maximums und einem Abfall von 0,003/Grad rechts davon.

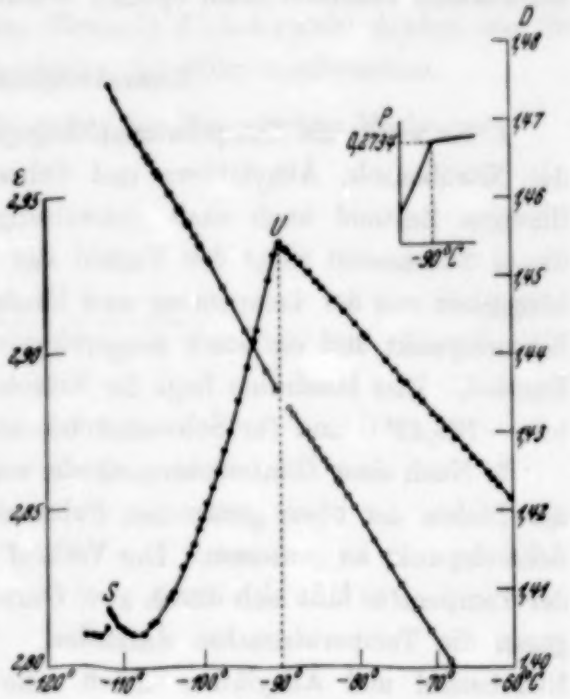


Fig. 7. Schwefelkohlenstoff.
Dielektrizitätskonstante ε.
Dichte D.
dielektr. Polarisation P.

Die gemessenen Werte der Dichte des Schwefelkohlenstoffs liegen genau auf zwei Geraden mit wenig verschiedenen Neigungen, von 0,0019/Grad bei tieferen Temperaturen und 0,0016/Grad bei höheren Temperaturen. Der Schnittpunkt der beiden Geraden liegt bei — 90,5° C.

Die Erwärmungskurve des flüssigen Schwefelkohlenstoffs, die wir vom Schmelzpunkt an aufgenommen haben[3]), verläuft anfangs regelmäßig mit einer Temperatursteigung von ungefähr 0,099°/Minute, zeigt ein Anhalten von 10 Sekunden bei der Temperatur — 90,00° C und steigt weiter regelmäßig mit 0,101°/Minute. Wir sehen daraus, daß der *Umwandlungspunkt*

[1]) J. Mazur, Nature **128**, 761, 1931.
[2]) J. Mazur, ebenda **128**, 673, 1931.
[3]) M. Wolfke u. J. Mazur, ebenda **127**, 926, 1931.

des flüssigen Schwefelkohlenstoffs II in flüssigen Schwefelkohlenstoff I bei — 90,00° C, also um ungefähr 22° oberhalb des Schmelzpunktes liegt; dieser Punkt ist durch die unterbrochene Linie in Fig. 7 angegeben.

Die aus der Erwärmungskurve berechnete *Umwandlungswärme* beträgt annähernd 0,04 cal/g, also ungefähr viermal weniger als bei Nitrobenzol und ungefähr zweimal weniger als bei Äthyläther.

Die dielektrische Polarisation weist im Umwandlungspunkt des Schwefelkohlenstoffs ebenfalls einen spitzen Wendepunkt auf[1]) (Fig. 7).

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Nitrobenzols, Äthyläthers und Schwefelkohlenstoffs im festen und flüssigen Zustand nach einer Schwebungsmethode gemessen. In allen diesen Substanzen weist der Verlauf der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur zwei Unstetigkeiten auf: einen Sprung im Schmelzpunkt und ein stark ausgeprägtes spitzes Maximum im flüssigen Zustand. Dies Maximum liegt für Nitrobenzol bei 9,6° C, für Äthyläther bei — 105,42° C und für Schwefelkohlenstoff bei — 90° C.

2. Nach einer Dilatometermethode wurde die Temperaturabhängigkeit der Dichte der oben genannten Substanzen im flüssigen Zustand vom Schmelzpunkt an gemessen. Der Verlauf der Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur läßt sich durch zwei Gerade mit verschiedenen Neigungen gegen die Temperaturachse darstellen. Diese beiden Geraden sind für Nitrobenzol und Äthyläther durch eine Reihe unregelmäßig liegender Punkte voneinander getrennt. Der Schnittpunkt der Verlängerungen der beiden Dichtegeraden befindet sich für Nitrobenzol bei 9,6° C, für Äthyläther bei — 107,1° C und für Schwefelkohlenstoff bei — 90,5° C.

3. Es wurden in allen drei Substanzen Erwärmungskurven aufgenommen und ein Umwandlungspunkt aus dem Anhalten der Temperatursteigung festgestellt. Der Umwandlungspunkt liegt für flüssiges Nitrobenzol 3,65° oberhalb seines Schmelzpunktes bei 9,5° C, für flüssigen Äthyläther ungefähr 12° oberhalb des Schmelzpunktes bei — 105,4° C, und für flüssigen Schwefelkohlenstoff ungefähr 22° C oberhalb des Schmelzpunktes bei — 90,00° C. Damit sind in diesen Substanzen zwei verschiedene Flüssigkeitszustände festgestellt worden; der Zustand oberhalb des Umwandlungspunktes wird „flüssig I" und derjenige unterhalb des Umwandlungspunktes „flüssig II" genannt.

---

[1]) M. Wolfke u. J. Mazur, Nature **128**, 871, 1931.

4. Aus der Erwärmungskurve wurde annähernd die entsprechende Umwandlungswärme des Übergangs aus dem Zustande flüssig II in flüssig I berechnet; sie beträgt für Nitrobenzol 0,14 cal/g, für Äthyläther 0,07 cal/g und für Schwefelkohlenstoff 0,04 cal/g.

5. Aus der unstetigen Veränderung der dielektrischen Polarisation im Umwandlungspunkt wird auf die Verschiedenheit der Struktur des Moleküls in beiden Flüssigkeitszuständen geschlossen.

Unserem Institutsmechaniker Herrn C. Sklodowski danken wir für die außerordentlich genaue Anfertigung des Mikrokondensators.

Warschau, Physikalisches Institut I der Technischen Hochschule.

Über die Sichtbarmachung von Bezirken verschiedenen ferromagnetischen Zustandes fester Körper[1]).

Von **W. Gerlach** in München.

(Eingegangen am 11. Dezember 1931.)

Es sei gestattet, darauf hinzuweisen, daß die von v. Hámos und Thiessen mitgeteilte „Problemstellung" ganz allgemein bekannte Dinge enthält, daß nur ihre Deutung der beschriebenen Erscheinung neu, aber nicht richtig ist.

Es ist ein schon längst bekannter Vorlesungsversuch, die ungleichmäßige Magnetisierung, Härtungsfehler usw. bei Stabmagneten durch Aufstäuben von Eisenfeilicht auf den Magneten zu zeigen. Es ist sogar eigentlich ganz unmöglich, diese Strukturbilder zu übersehen, da sie sich bei fast jedem Magneten finden.

Diese Erscheinung soll nach den genannten Verfassern durch verschieden starke Magnetisierung der einzelnen Bezirke zustande kommen. Das ist an sich richtig, nur von den Verfassern mißverstanden, wie man leicht sieht: diese Ordnung von Eisenpulver ist an die Anwesenheit von einer Normalkomponente gebunden, welche dann entsteht, wenn im Innern des Werkstückes infolge eines Sprunges von μ (oder der longitudinalen Komponente von $\mathfrak{H}$) „Pole" auftreten. Diese Normalkomponente kann also nur in solchem Feldbereich bestehen, in welchem μ eine Funktion des Feldes ist. Mit Annäherung an die Sättigung verschwindet die Normalkomponente und damit müssen auch die Strukturbilder aufhören.

Letzteres beobachten die Verfasser und glauben, daß bei vollständiger Sättigung das „Gesamtfeld" (?) so stark ist und „demgemäß die Belegung der Schlifffläche mit dem sedimentierten Material allenthalben so dick", „daß die *feinen Unterschiede in der Magnetisierbarkeit* benachbarter Bezirke nicht mehr als *Unterschiede in der Dichte des Sediments wahrnehmbar* sind". Die (von mir) kursiv gedruckten Worte enthalten den physikalischen Irrtum: bei der vollständigen Sättigung sind *gar keine* Unterschiede mehr vorhanden — was sollte denn sonst „vollständige Sättigung" heißen? Der l. c. S. 444 kursiv gedruckte Satz über die Suszeptibilität als Mittelwert ist trivial.

---

[1]) L. v. Hámos u. P. A. Thiessen, ZS. f. Phys. **71**, 442, 1931.

Bezüglich der Untersuchung solcher Inhomogenitäten sei auf die Literatur verwiesen[1]).

E. Dussler hat die Normalkomponente an der Grenze von großen Eisenkristalliten verschiedener Orientierung eingehend untersucht (was hier gilt, gilt in gleicher Weise für verschiedene Härte, da es auf die lokale Variation von μ ankommt). Weil z. B. bei Eisen (100) sich in *mittleren* Feldern leichter magnetisiert als (110), tritt an der Grenze solcher Körner die Normalkomponente auf[2]). Bei einem Rückblick in die Literatur über ferromagnetische Kristalle hätten die Verfasser sich ihren „Ausblick" sparen können.

München, Physikalisches Institut der Universität, 9. Dezember 1931.

---

[1]) Inhomogene Magnetisierung allgemein: z. B. E. Gumlich u. W. Rogowski, Ann. d. Phys. **34**, 235, 1911. Normalkomponente bei Polykristallen: E. Dussler, ZS. f. Phys. **50**, 195, 1928. Normalkomponente infolge Strukturunterschiede: W. Gerlach, Metallwirtschaft **8**, 875, 1929. Diese und ähnliche Literatur kommt hier in Betracht und nicht die ganz andere Verhältnisse behandelnde (aber zitierte) Arbeit von R. Becker.

[2]) Was die Verfasser unter „magnetisch anisotropem Material, z. B. Kobalt" verstehen, ist mir nicht verständlich.

Zur Dynamik der frei aufliegenden Rechteckplatte[1]).

Von **Harry Schmidt** in Köthen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Dezember 1931.)

Von dem für plötzliche Einschaltung eines rechteckig berandeten Lastfeldes erhaltenen Resultat ausgehend wird die Wirkung von Impulsen sowie von beliebigen raumzeitlichen Lastverteilungen ermittelt, wobei als Beispiel der Fall einer beschleunigt bewegten Belastung behandelt wird.

1. In einer früheren Arbeit[2]) habe ich den lokalen Durchbiegungsverlauf für eine vierseitig frei aufliegende Rechteckplatte ermittelt, die unter der Einwirkung einer gleichförmigen Lastverteilung mit rechteckig begrenzter Angriffsfläche steht. Eine Verallgemeinerung für den Fall eines *beliebig geradlinig* berandeten Lastfeldes bereitet keinerlei prinzipielle Schwierigkeiten[3]); ferner können *eingespannte* Platten auf entsprechende Weise untersucht werden[4]), und auch die Beschränkung auf *gleichförmige* Belastungen ist durchaus unwesentlich. In der vorliegenden Mitteilung soll jetzt kurz dargelegt werden, wie sich das gleiche Integrationsverfahren auf die Behandlung *dynamischer* Belastungsvorgänge übertragen läßt.

Bezeichnen wir die zeitlich-lokale Lastverteilung pro Flächeneinheit mit $p(x, y, t)$, so hat der zugehörige Durchbiegungsverlauf $w(x, y, t)$ bei Vernachlässigung der Trägheitswirkungen der Last der Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + c^2 \cdot \left\{ \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + 2 \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 w}{\partial y^4} \right\} = \frac{1}{\varrho} p(x, y, t) \qquad (1, 1)$$

mit $c^2 = N/\varrho$ zu genügen, unter ϱ die Masse des Plattenmaterials pro Flächeneinheit sowie unter N die Biegungssteifigkeit der Platte verstanden. Überdies sind neben den acht Randbedingungen

$$\left.\begin{aligned} [w(x, y, t)]_{x=0,a} &= \left[\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}\right]_{x=0,a} = 0, \\ [w(x, y, t)]_{y=0,b} &= \left[\frac{\partial^2 w}{\partial y^2}\right]_{y=0,b} = 0 \end{aligned}\right\} \qquad (1, 21)$$

---

[1]) Die vorliegende Arbeit bildete zusammen mit zwei anderweitigen Veröffentlichungen (Ingenieur-Archiv **2**, 449, 1931; ZS. f. angew. Math. u. Mech. **11**, Heft 6, 1931) den Gegenstand eines im September 1931 auf dem Physiker- und Mathematikertag in Bad Elster gehaltenen Vortrages.

[2]) ZS. f. Phys. **68**, 423, 1931.

[3]) Vgl. ZS. f. angew. Math. u. Mech. **11**, Heft 6, 1931.

[4]) Vgl. eine in der ZS. f. angew. Math. u. Mech. erscheinende Veröffentlichung.

die beiden Anfangsbedingungen

$$[w(x, y, t)]_{t=0} = \left[\frac{\partial w}{\partial t}\right]_{t=0} = 0 \qquad (1, 22)$$

zu befriedigen.

2. Als erstes Beispiel betrachten wir den Ansatz

$$p(x, y, t) = \left\{\begin{array}{l} 0 \text{ für } t < t_0, \\ p^*(x, y) \text{ für } t > t_0 \end{array}\right\} \qquad (2, 1)$$

mit

$$p^*(x, y) = \left\{\begin{array}{l} p_0 \text{ in } B_0, \\ 0 \text{ in allen übrigen Punkten,} \end{array}\right\} \qquad (2, 11)$$

der einer im Zeitpunkt $t = t_0$ erfolgenden Aufbringung der in Fig. 1 schematisch dargestellten gleichförmigen Lastverteilung auf die zuvor un-

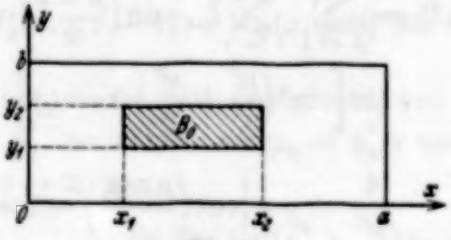


Fig. 1.

belastete Platte entspricht. Da sich (2, 1) wegen der für jedes positiv-reelle a_0 gültigen Relation

$$\frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a_0 - i\infty}^{a_0 + i\infty} \frac{e^{\tau z}}{z}\, dz = \left\{\begin{array}{l} 1 \text{ für } \tau > 0, \\ 0 \text{ für } \tau < 0 \end{array}\right\} \qquad (2, 2)$$

in der Form

$$p(x, y, t) = \frac{p_0}{(2\pi i)^3} \cdot \sum_{\varkappa, \lambda = 1}^{2} \int_{a_0 - i\infty}^{a_0 + i\infty} \frac{e^{-t_0 \mathfrak{z}}}{\mathfrak{z}}\, d\mathfrak{z} \int_{a_0 - i\infty}^{a_0 + i\infty} \frac{e^{-y_\lambda \zeta}}{\zeta}\, d\zeta \int_{a_0 - i\infty}^{a_0 + i\infty} \frac{e^{-x_\varkappa z}}{z} \cdot e^{xz + y\zeta + t\mathfrak{z}}\, dz \qquad (2, 3)$$

darstellen läßt, so ergibt sich die zugehörige Lösung von (1, 1) zunächst zu

$$w(x, y, t) = \frac{p_0}{\varrho} \cdot \frac{1}{(2\pi i)^3} \sum_{\varkappa, \lambda = 1}^{2} \int_{a_0 - i\infty}^{a_0 + i\infty} \frac{e^{-t_0 \mathfrak{z}}}{\mathfrak{z}}\, d\mathfrak{z} \int_{a_0 - i\infty}^{a_0 + i\infty} \frac{e^{-y_\lambda \zeta}}{\zeta}\, d\zeta \int_{a_0 - i\infty}^{a_0 + i\infty} \frac{e^{-x_\varkappa z}}{z} \cdot u(x, y, t; z, \zeta, \mathfrak{z})\, dz, \qquad (2, 4)$$

falls $u(x, y, t; z, \zeta, \mathfrak{z})$ eine den auf u umgeschriebenen Randbedingungen (1, 21) genügende Lösung von

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + c^2 \cdot \left\{\frac{\partial^4 u}{\partial x^4} + 2\frac{\partial^4 u}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 u}{\partial y^4}\right\} = e^{xz + y\zeta + t\mathfrak{z}}$$

bedeutet; die auf t_0 umgeschriebenen Anfangsbedingungen (1, 22) werden dann durch (2, 4) automatisch erfüllt. Die Konstruktion der Funktion u ist mühelos möglich, und die explizite Auswertung von (2, 4) gelingt leicht mit Benutzung einer früher[1]) bewiesenen Verallgemeinerung von (2, 2). Auf diese Weise ergibt sich

$$w(x, y, t) = \left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ für } t \leqq t_0, \\ \frac{p_0}{N} \{W^*(x, y) - W_0(x, y, t)\} \text{ für } t \geqq t_0, \end{array} \right\} \tag{2, 5}$$

wobei

$$W^*(x, y) = \sum_{\mu=1}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{\infty} l_{\mu\nu} \cdot \sin\left(\frac{\mu \pi x}{a}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi y}{b}\right) \tag{2, 51}$$

sowie

$$W_0(x, y, t) = \sum_{\mu=1}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{\infty} l_{\mu\nu} \cdot \sin\left(\frac{\mu \pi x}{a}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi y}{b}\right) \cdot \cos\left[c \pi^2 \left(\frac{\mu^2}{a^2} + \frac{\nu^2}{b^2}\right)(t - t_0)\right] \tag{2, 52}$$

mit

$$l_{\mu\nu} = \frac{4}{\mu \nu \pi^6 \left(\frac{\mu^2}{a^2} + \frac{\nu^2}{b^2}\right)^2} \left|\cos\left(\frac{\mu \pi x_1}{a}\right) - \cos\left(\frac{\mu \pi x_2}{a}\right)\right| \cdot \left|\cos\left(\frac{\nu \pi y_1}{b}\right) - \cos\left(\frac{\nu \pi y_2}{b}\right)\right| \tag{2, 53}$$

zu setzen ist. Die mit p_0/N multiplizierte Funktion (2, 51) ist nichts anderes als die Fourierentwicklung der in bezug auf x und y ungerade periodisch mit den Perioden $2a$ bzw. $2b$ fortgesetzten Lösung des durch (2, 11) gekennzeichneten *statischen* Belastungsfalles, deren ausführlicher formulierter Ausdruck bereits früher[2]) angegeben wurde. Die Spezialisierung von (2, 5) auf Linien- und Einzellasten ist natürlich durch bekannte Grenzprozesse ohne weiteres möglich.

Wird die in (2, 11) verzeichnete Lastverteilung im Zeitpunkt $t = t_0$ von der Platte *abgehoben*, so ist (2, 5) unter Beibehaltung der darin benutzten Bezeichnungen durch

$$w(x, y, t) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{p_0}{N} \cdot W^*(x, y) \quad \text{für } t \leqq t_0, \\ \frac{p_0}{N} \cdot W_0(x, y, t) \text{ für } t \geqq t_0 \end{array} \right\} \tag{2, 6}$$

zu ersetzen.

---

[1]) ZS. f. Phys. **39**, 474, 1926.
[2]) Ebenda **68**, 423, 1931.

3. Die Ergebnisse des vorhergehenden Abschnitts gestatten die Wirkung von *Impulsen* zu berechnen, die der Platte in einem bestimmten Zeitpunkt auf einem rechteckig berandeten Teilgebiet mitgeteilt werden. Den Ausgangspunkt bildet dabei unter Beibehaltung von (2, 11) der Belastungsvorgang

$$p(x, y, t) = \left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ für } t < t_0, \\ p^*(x, y) \text{ für } t_0 < t < t_0 + \tau, \\ 0 \text{ für } t > t_0 + \tau \end{array} \right\} \tag{3, 1}$$

mit $\tau > 0$, dem gemäß (2, 5) und (2, 6) der Durchbiegungsverlauf

$$w(x, y, t) = \left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ für } t \leqq t_0, \\ \frac{p_0}{N} \{W^*(x, y) - W_0(x, y, t)\} \text{ für } t_0 \leqq t \leqq t_0 + \tau, \\ \frac{p_0}{N} \{W_0(x, y, t - \tau) - W_0(x, y, t)\} \text{ für } t \geqq t_0 + \tau \end{array} \right\} \tag{3, 2}$$

entspricht. Beträgt nun die im Zeitpunkt $t = t_0$ pro Flächeneinheit übertragene Impulsgröße p_0^*, so wählen wir $p_0 = p_0^*/\tau$ und vollziehen in (3, 2) den Grenzübergang $\tau \to 0$, was

$$w(x, y, t) = \left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ für } t \leqq t_0, \\ \frac{1}{N} \cdot W_0^*(x, y, t) \text{ für } t \geqq t_0 \end{array} \right\} \tag{3, 3}$$

liefert, falls

$$W_0^*(x, y, t) = \sum_{\mu=1}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{\infty} l_{\mu\nu}^* \cdot \sin\left(\frac{\mu \pi x}{a}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi y}{b}\right) \cdot \sin\left[c \pi^2 \left(\frac{\mu^2}{a^2} + \frac{\nu^2}{b^2}\right)(t - t_0)\right] \tag{3, 31}$$

mit

$$l_{\mu\nu}^* = \frac{4 c p_0^*}{\mu \nu \pi^4 \left(\frac{\mu^2}{a^2} + \frac{\nu^2}{b^2}\right)} \left\{\cos\left(\frac{\mu \pi x_1}{a}\right) - \cos\left(\frac{\mu \pi x_2}{a}\right)\right\} \cdot \left\{\cos\left(\frac{\nu \pi y_1}{b}\right) - \cos\left(\frac{\nu \pi y_2}{b}\right)\right\} \tag{3, 4}$$

gesetzt wird. Findet die Impulsübertragung längs der zu den beiden Plattenrändern $x = 0$, a parallel gelegenen *Strecke* $x = x_0$, $y_1 \leqq y \leqq y_2$ statt, so erhalten wir, wenn P_0^* den auf die Längeneinheit bezogenen Impulsbetrag mißt, an Stelle von (3, 4)

$$l_{\mu\nu}^* = \frac{4 c P_0^*}{a \nu \pi^3 \left(\frac{\mu^2}{a^2} + \frac{\nu^2}{b^2}\right)} \cdot \sin\left(\frac{\mu \pi x_0}{a}\right) \cdot \left\{\cos\left(\frac{\nu \pi y_1}{b}\right) - \cos\left(\frac{\nu \pi y_2}{b}\right)\right\}. \tag{3, 5}$$

Wird schließlich ein *Einzelimpuls* P_0^* an der Stelle (x_0, y_0) mitgeteilt, so ist in (3, 31)

$$l_{\mu,\nu}^* = \frac{4\,c\,P_0^*}{a\,b\,\pi^2\left(\frac{\mu^2}{a^2}+\frac{\nu^2}{b^2}\right)} \cdot \sin\left(\frac{\mu\,\pi\,x_0}{a}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu\,\pi\,y_0}{b}\right) \qquad (3,\,6)$$

zu wählen.

4. Um nunmehr (1, 1) bei *beliebig vorgelegtem Störungsglied* $p(x, y, t)$ mit den Randbedingungen (1, 21) und den Anfangsbedingungen (1, 22) zu integrieren, approximieren wir zunächst den Funktionsverlauf $p(x, y, t)$ für festes y und t durch eine Treppenkurve $p_k(x, y, t) = p_k^*(x)$ von der

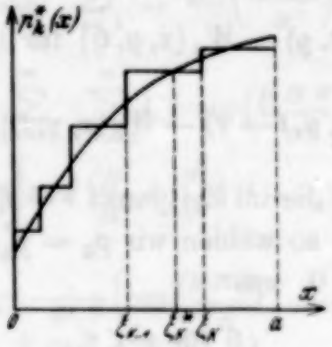


Fig. 2.

in Fig. 2 angedeuteten Art, deren Gleichung sich offenbar wegen (2, 2) in der Form[1])

$$p_k(x, y, t) = \sum_{x=1}^{k} \frac{p(\xi_x^*, y, t)}{2\pi i} \cdot \left\{ \int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty} \frac{e^{(x-\xi_{x-1})z}}{z}\,dz - \int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty} \frac{e^{(x-\xi_x)z}}{z}\,dz \right\}$$

mit $\xi_0 = 0$ und $\xi_k = a$ schreiben läßt. In genau entsprechender Weise ersetzen wir sodann hierin $p(\xi_k^*, y, t)$ bei festem t durch

$$p_l(\xi_x^*, y, t) = \sum_{\lambda=1}^{l} \frac{p(\xi_x^*, \eta_\lambda^*, t)}{2\pi i} \cdot \left\{ \int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty} \frac{e^{(y-\eta_{\lambda-1})\zeta}}{\zeta}\,d\zeta - \int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty} \frac{e^{(y-\eta_\lambda)\zeta}}{\zeta}\,d\zeta \right\}$$

mit $\eta_0 = 0$ und $\eta_l = b$, wodurch wir zu der Näherungsfunktion

$$p_{kl}(x, y, t) = \sum_{x=1}^{k} \sum_{\lambda=1}^{l} \frac{p(\xi_x^*, \eta_\lambda^*, t)}{(2\pi i)^2} \left\{ \int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty} \frac{e^{(x-\xi_{x-1})z}}{z}\,dz - \int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty} \frac{e^{(x-\xi_x)z}}{z}\,dz \right\}$$
$$\cdot \left\{ \int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty} \frac{e^{(y-\eta_{\lambda-1})\zeta}}{\zeta}\,d\zeta - \int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty} \frac{e^{(y-\eta_\lambda)\zeta}}{\zeta}\,d\zeta \right\}$$

[1]) Die Zwischenstellen ξ_x^* sind dabei lediglich der Bedingung $\xi_{x-1} < \xi_x^* < \xi_x$ unterworfen, im übrigen aber innerhalb dieser Intervalle willkürlich wählbar. Entsprechendes gilt für die sogleich einzuführenden Zwischenstellen η_λ^* und τ_0^*.

gelangen. Schließlich führen wir noch an Stelle von $p(\xi_x^*, \eta_\lambda^*, t)$ die stückweise konstante Funktion

$$p_s(\xi_x^*, \eta_\lambda^*, t) = \sum_{\sigma=1}^{s} \frac{p(\xi_x^*, \eta_\lambda^*, \tau_\sigma^*)}{2\pi i} \cdot \left\{ \int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty} \frac{e^{(t-\tau_{\sigma-1})\mathfrak{z}}}{\mathfrak{z}} d\mathfrak{z} - \int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty} \frac{e^{(t-\tau_\sigma)\mathfrak{z}}}{\mathfrak{z}} d\mathfrak{z} \right\}$$

mit $\tau_0 = 0$ und $\tau_s = t$ ein, wählen also als definitive Approximation den Ausdruck

$$p_{kls}(x, y, t) = \sum_{x=1}^{k} \sum_{\lambda=1}^{l} \sum_{\sigma=1}^{s} \frac{p(\xi_x^*, \eta_\lambda^*, \tau_\sigma^*)}{(2\pi i)^3} \cdot f_{x\lambda\sigma}(x, y, t) \qquad (4, 1)$$

mit

$$f_{x\lambda\sigma}(x, y\, t)$$

$$= \int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty} \frac{e^{-\xi_{x-1}z} - e^{-\xi_x z}}{z} dz \int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty} \frac{e^{-\eta_{\lambda-1}\zeta} - e^{-\eta_\lambda \zeta}}{\zeta} d\zeta \int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty} \frac{e^{-\tau_{\sigma-1}\mathfrak{z}} - e^{-\tau_\sigma \mathfrak{z}}}{\mathfrak{z}} e^{xz+y\zeta+t\mathfrak{z}} d\mathfrak{z}, \quad (4, 11)$$

dem auf Grund der im zweiten Abschnitt erhaltenen Ergebnisse im Zeitpunkt t der Durchbiegungsverlauf

$$w_{kls}(x, y, t) = \frac{1}{N} \sum_{x=1}^{k} \sum_{\lambda=1}^{l} \sum_{\sigma=1}^{s} p(\xi_x^*, \eta_\lambda^*, \tau_\sigma^*) \sum_{\mu=1}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{4 \sin(\alpha_\mu x) \sin(\beta_\nu y)}{ab\alpha_\mu\beta_\nu(\alpha_\mu^2+\beta_\nu^2)^2} \cdot F_{x\lambda\sigma}^{(\mu\nu)}(t) \quad (4, 2)$$

mit $\alpha_\mu = \dfrac{\mu\pi}{a}$ und $\beta_\nu = \dfrac{\nu\pi}{b}$ sowie mit

$$F_{x\lambda\sigma}^{(\mu\nu)}(t) = \{\cos(\alpha_\mu \xi_x) - \cos(\alpha_\mu \xi_{x-1})\} \cdot \{\cos(\beta_\nu \eta_\lambda) - \cos(\beta_\nu \eta_{\lambda-1})\}$$
$$\cdot \{\cos[c(\alpha_\mu^2+\beta_\nu^2)(t-\tau_\sigma)] - \cos[c(\alpha_\mu^2+\beta_\nu^2)(t-\tau_{\sigma-1})]\} \quad (4, 21)$$

zugeordnet ist. Da nun (4, 2) beim Übergang zu unbegrenzter Intervallverfeinerung die gesuchte Lösung $w(x, y, t)$ liefern muß, da ferner dieser Übergang gliedweise vorgenommen werden darf, und da schließlich (4, 21) durch Anwendung des ersten Mittelwertsatzes der Differentialrechnung die Form

$$F_{x\lambda\sigma}^{(\mu\nu)}(t) = c\alpha_\mu\beta_\nu(\alpha_\mu^2+\beta_\nu^2) \sin(\alpha_\mu \xi_x^{**}) \cdot \sin(\beta_\nu \eta_\lambda^{**}) \cdot \sin[c(\alpha_\mu^2+\beta_\nu^2)(t-\tau_\sigma^{**})]$$
$$\cdot (\xi_x - \xi_{x-1}) \cdot (\eta_\lambda - \eta_{\lambda-1}) \cdot (\tau_\sigma - \tau_{\sigma-1})$$

mit

$$\xi_{x-1} < \xi_x^{**} < \xi_x, \quad \eta_{\lambda-1} < \eta_\lambda^{**} < \eta_\lambda, \quad \tau_{\sigma-1} < \tau_\sigma^{**} < \tau_\sigma$$

annimmt, so wird bei integrierbarer Störungsfunktion[1]) $p(x, y, t)$

$$w(x, y, t) = \frac{4c}{abN} \cdot \sum_{\mu=1}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\sin(\alpha_\mu x) \cdot \sin(\beta_\nu y) \cdot \varphi_{\mu\nu}(t)}{\alpha_\mu^2+\beta_\nu^2} \qquad (4, 3)$$

[1]) Die Relation (4, 3) mit (4, 31) ist von Herrn H. Reissner in einer im Ingenieur-Archiv, Bd. 3, Heft 1, erscheinenden Arbeit unabhängig vom Verfasser aufgefunden worden. Die Ableitung gestaltet sich dort erheblich einfacher auf Grund der Voraussetzung, daß $p(x, y, t)$ in bezug auf x und y in eine Fourierdoppelreihe entwickelbar ist.

mit

$$\varphi_{\mu\nu}(t) = \int_0^a \sin(\alpha_\mu \xi)\, d\xi \int_0^b \sin(\beta_\nu \eta)\, d\eta \int_0^t p(\xi, \eta, \tau) \cdot \sin[c(\alpha_\mu^2 + \beta_\nu^2)(t-\tau)]\, d\tau, \quad (4, 31)$$

falls nachträglich über die willkürlich wählbaren Zwischenstellen $\xi_\varkappa^*$, η_λ^*, τ_σ^* die Verfügung $\xi_\varkappa^* = \xi_\varkappa^{**}$, $\eta_\lambda^* = \eta_\lambda^{**}$, $\tau_\sigma^* = \tau_\sigma^{**}$ getroffen wird.

Physikalisch läßt sich die Beziehung (4, 3) mit (4, 31) dahin interpretieren, daß durch sie der unter dem Einfluß des Belastungsvorgangs $p(x, y, t)$ hervorgerufene Durchbiegungsverlauf $w(x, y, t)$ als Superposition einer kontinuierlichen Folge von *Impulswirkungen* dargestellt wird. Dies ist natürlich auf Grund der soeben durchgeführten Herleitung ohne weiteres einleuchtend, kann aber auch unmittelbar durch Vergleich mit (3, 3), (3, 31), (3, 6) erkannt werden.

Für manche Anwendungen empfiehlt sich eine einfache Umformung von (4, 3), die sich auf den praktisch stets vorliegenden Fall einer in bezug auf die Zeit t stückweise stetigen und stetig differenzierbaren Störungsfunktion $p(x, y, t)$ bezieht. Gilt nämlich

$$p(x, y, \tau) = p_\sigma(x, y, \tau) \quad \text{für} \quad t_{\sigma-1} < \tau < t_\sigma \quad (\sigma = 1, 2, \ldots, s) \quad (4, 4)$$

mit $t_0 = 0$ und $t_s = t$, wobei jedes $p_\sigma(x, y, \tau)$ eine stetige und stetig differenzierbare Funktion von τ darstellen soll, so geht (4, 3) durch partielle Integration nach τ in

$$w(x, y, t) = \frac{4}{abN} \sum_{\mu=1}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\sin(\alpha_\mu x) \cdot \sin(\beta_\nu y)}{(\alpha_\mu^2 + \beta_\nu^2)^2} \left\{ \varphi_{\mu\nu}^{(1)}(t) + \varphi_{\mu\nu}^{(2)}(t) + \sum_{\sigma=1}^{s-1} \psi_{\mu\nu\sigma}^{(1)}(t) + \sum_{\sigma=1}^{s} \psi_{\mu\nu\sigma}^{(2)}(t) \right\} \quad (4, 5)$$

mit

$$\varphi_{\mu\nu}^{(1)}(t) = \int_0^a \sin(\alpha_\mu \xi)\, d\xi \int_0^b p(\xi, \eta, t) \cdot \sin(\beta_\nu \eta)\, d\eta \quad (4, 51)$$

und

$$\varphi_{\mu\nu}^{(2)}(t) = -\cos[c(\alpha_\mu^2 + \beta_\nu^2)\, t] \cdot \int_0^a \sin(\alpha_\mu \xi)\, d\xi \int_0^b p(\xi, \eta, 0) \cdot \sin(\beta_\nu \eta)\, d\eta, \quad (4, 52)$$

sowie mit

$$\psi_{\mu\nu\sigma}^{(1)}(t) = \int_0^a \sin(\alpha_\mu \xi)\, d\xi \int_0^b \{p_\sigma(\xi, \eta, t_\sigma) - p_{\sigma+1}(\xi, \eta, t_\sigma)\} \cdot \cos[c(\alpha_\mu^2 + \beta_\nu^2)(t - t_\sigma)] \sin(\beta_\nu \eta)\, d\eta \quad (4, 53)$$

und

$$\psi_{\mu\nu\sigma}^{(2)}(t) = -\int_0^a \sin(\alpha_\mu \xi)\, d\xi \int_0^b \sin(\beta_\nu \eta)\, d\eta \int_{t_{\sigma-1}}^{t_\sigma} \frac{\partial}{\partial \tau}[p_\sigma(\xi, \eta, \tau)] \cdot \cos[c(\alpha_\mu^2 + \beta_\nu^2)(t - \tau)]\, d\tau \quad (4, 54)$$

über. Hierbei mißt das Glied mit $\varphi^{(1)}_{\mu\nu}(t)$ die der momentanen Lastverteilung $p(x, y, t)$ zugeordnete *statische* Durchbiegung, da sich aus (2, 51) mit (2, 53) die Doppelreihenentwicklung der Einflußfunktion des statischen Problems zu

$$g(x, y; \xi, \eta) = \frac{4}{abN} \sum_{\mu=1}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\sin(\alpha_\mu \xi) \cdot \sin(\beta_\nu \eta)}{(\alpha_\mu^2 + \beta_\nu^2)^2} \sin(\alpha_\mu x) \cdot \sin(\beta_\nu y) \quad (4, 6)$$

ergibt. Auf analoge Weise lassen sodann (2, 5) und (2, 6) erkennen, daß das Glied mit $\varphi^{(2)}_{\mu\nu}(t)$ den durch das Einsetzen der Belastung im Zeitpunkt

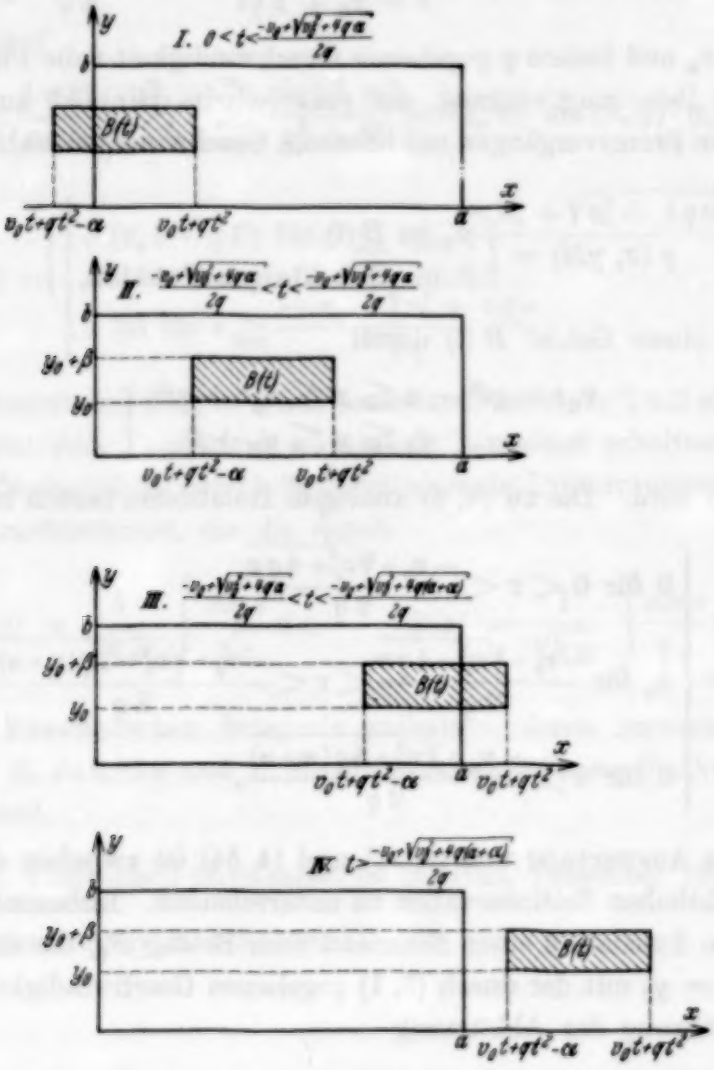


Fig. 3.

$t = 0$ erregten Transversalschwingungen der Platte entspricht, während die Glieder mit $\psi^{(1)}_{\mu\nu\sigma}(t)$ bzw. $\psi^{(2)}_{\mu\nu\sigma}(t)$ auf diejenigen Schwingungen zurückzuführen sind, die durch die plötzlichen Belastungssprünge bzw. durch die kontinuierlichen Folgen zeitlich stetiger Belastungsänderungen bedingt

werden. Die Spezialisierung von (4, 5) auf den Fall zeitlich veränderlicher *Linien-* bzw. *Einzellasten* ist natürlich ohne weiteres möglich, soll jedoch hier der Kürze halber unterdrückt werden.

5. Um die Anwendung von (4, 5) durch ein Beispiel zu erläutern, betrachten wir den in Fig. 3 in seinen verschiedenen Phasen skizzierten Fall einer rechteckig berandeten Lastverteilung vom Betrag p_0 pro Flächeneinheit, die in gleichförmig beschleunigter Bewegung mit der durch

$$v = v_0 + 2\,qt \tag{5, 1}$$

bei festem v_0 und festem q gegebenen Geschwindigkeit v die Platte passiert. Für diesen Belastungsvorgang, der praktisch im Hinblick auf die Untersuchung von Bremsvorgängen mit linearem Geschwindigkeitsabfall Interesse bietet, gilt

$$p(x, y, t) = \left\{ \begin{array}{l} p_0 \text{ in } B(t), \\ 0 \text{ in allen übrigen Punkten,} \end{array} \right\} \tag{5, 11}$$

wobei das ebene Gebiet $B(t)$ durch

$$\left. \begin{array}{r} v_0 t + q t^2 - \alpha \leqq x \leqq v_0 t + q t^2, \\ y_0 \leqq y \leqq y_0 + \beta \end{array} \right| \tag{5, 12}$$

beschrieben wird. Die zu (4, 4) analogen Relationen lauten hier demnach

$$p(x, y, \tau) = \left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ für } 0 < \tau < \dfrac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 4qx}}{2q}, \\ p_0 \text{ für } \dfrac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 4qx}}{2q} < \tau < \dfrac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 4q(x+\alpha)}}{2q}, \\ 0 \text{ für } \tau > \dfrac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 4q(x+\alpha)}}{2q}, \end{array} \right\} \tag{5, 2}$$

und bei der Auswertung von (4, 51) und (4, 54) ist zwischen den vier aus Fig. 3 ersichtlichen Zeitintervallen zu unterscheiden. Insbesondere ergeben sich für den Spezialfall einer *Einzellast* vom Betrag P_0, die sich längs der Geraden $y = y_0$ mit der durch (5, 1) gegebenen Geschwindigkeit v bewegt, unter Einführung der Abkürzung

$$J(\xi) = \int_0^{\xi} \frac{\sin(\alpha_\mu \xi)}{\sqrt{v_0^2 + 4q\xi}} \sin\left[c(\alpha_\mu^2 + \beta_\nu^2)\left(t - \frac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 4q\xi}}{2q}\right)\right] d\xi \tag{5, 3}$$

die Beziehungen

$$\varphi_{\mu\nu}^{(1)}(t) = P_0 \cdot \sin\left[\alpha_\mu (v_0 t + q t^2)\right] \cdot \sin(\beta_\nu y_0)$$

und

$$\psi^{(1)}_{\mu\nu 1}(t) + \psi^{(1)}_{\mu\nu 2}(t) = -P_0 \cdot \sin[\alpha_\mu (v_0 t + q t^2)] \cdot \sin(\beta_\nu y_0) + c(\alpha_\mu^2 + \beta_\nu^2) P_0 \sin(\beta_\nu y_0) \cdot J(v_0 t + q t^2)$$

für $0 \leqq t \leqq \dfrac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 4qa}}{2q}$ sowie

$$\psi^{(1)}_{\mu\nu 1}(t) + \psi^{(1)}_{\mu\nu 2}(t) = c(\alpha_\mu^2 + \beta_\nu^2) P_0 \sin(\beta_\nu y_0) \cdot J(a)$$

für $t \geqq \dfrac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 4qa}}{2q}$. Demnach wird gemäß (4, 5) der Durchbiegungsverlauf

$$w(x, y, t) = \frac{4 c P_0}{a b N} \cdot \sum_{\mu=1}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\sin(\beta_\nu y_0)}{\alpha_\mu^2 + \beta_\nu^2} \sin(\alpha_\mu x) \cdot \sin(\beta_\nu y) \cdot \varphi_{\mu\nu}(t) \quad (5, 4)$$

mit

$$\varphi_{\mu\nu}(t) = \begin{cases} J(v_0 t + q t^2) \text{ für } 0 \leqq t \leqq \dfrac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 4qa}}{2q}, \\ J(a) \text{ für } t \geqq \dfrac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 4qa}}{2q}, \end{cases} \quad (5, 41)$$

und dies reduziert sich für $q = 0$ auf das an anderer Stelle[1]) auf abweichende Weise für eine sich *gleichförmig* bewegende Einzellast erhaltene Resultat. Für $q \neq 0$ dagegen läßt sich (5, 3) durch einfache Umformungen auf solche Ausdrücke zurückführen, die die durch

$$C(s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \int_0^s \frac{\cos s}{\sqrt{s}} ds, \qquad S(s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \int_0^s \frac{\sin s}{\sqrt{s}} ds$$

definierten Fresnelschen Integrale enthalten, deren numerische Werte in den von E. Jahnke und F. Emde herausgegebenen Funktionentafeln zu finden sind.

Leipzig, Theoretisch-physikalisches Institut, Dezember 1931.

[1]) Ingenieur-Archiv 2, 449, 1931.

Note über den Zusammenhang von dynamischer und statistischer Gesetzlichkeit.

Von **Hermann von Schelling** in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 7. Dezember 1931.)

Der scharfe Gegensatz zwischen dynamischer und statistischer Gesetzlichkeit besteht nur in dem Idealfall abgeschlossener Systeme. Im allgemeinen sind diese beiden Arten von Gesetzlichkeit nicht ineinander überführbare Unterformen eines höheren, gemeinsamen funktionalen Zusammenhangs, der noch weitere Formen von Gesetzlichkeit umfaßt.

Läßt sich ein System durch eine endliche Anzahl von Parametern beschreiben und gehorcht es ausschließlich Nahwirkungsgesetzen, so ist sein Ablauf im allgemeinen determiniert nach bekannten Sätzen über die eindeutige Lösung von Differentialgleichungen. Ein solches System heißt abgeschlossen; es stellt eine nicht immer zulässige Idealisierung dar.

Machen wir darum die Annahme, daß das System von abzählbar vielen Nebenparametern a_i abhängt, die zu den bisherigen m Hauptparametern A_k hinzutreten, so ist der Schluß auf die Eindeutigkeit nicht mehr möglich. Die Lösungen der Differentialgleichungen hängen von unendlich vielen Größen ab, stellen also ganz neue Symbole dar. In besonderen Fällen läßt sich ihnen aber ungezwungen eine Bedeutung zulegen. Es sei

$$F = F\,(t;\ A_1, A_2, \ldots, A_m, a_1, a_2, \ldots) \tag{1}$$

der Wert eines Hauptparameters zur Zeit t, der sich als Lösung ergeben hat. Wir streichen in der entwickelten Funktion F alle Glieder, die a_2, a_3, ... enthalten. Die Funktion, die sich ergibt, nennen wir $F_1 = F_1\,(t;\ A_1, A_2, \ldots, A_m;\ a_1)$. Lassen wir auch a_2 stehen, so erhalten wir F_2, entsprechend F_3, F_4, ...

Es werden nur Systeme zugelassen, die folgenden Forderungen genügen:

Die Funktionen F_1, F_2, F_3, ... hängen *eindeutig* von ihren endlich vielen Argumenten ab.

Die Folge $F_1, F_2, F_3, \ldots$ ist beiderseits beschränkt, hat also mindestens einen, in der Regel mehrere Häufungswerte λ_i. In physikalisch wichtigen Fällen ist diese Forderung stets erfüllt.

Die Häufungswerte λ_i sollen von der Reihenfolge der Nebenparameter a_i unabhängig sein. Ein ähnliches Axiom hält auch Hamel (Element. Mechanik, Leipzig 1912, S. 5) für erforderlich. Die λ_i sind dann charakteristische Größen der Funktion F. Ein anderes Merkmal läßt sich noch

angeben. Wenn wir uns die Folge $F_1, F_2, F_3, \ldots$ allmählich gebildet denken, werden sich die Glieder in der Nähe der schließlichen Häufungswerte ansammeln. Diese Erscheinung muß auch in der Grenze irgendwie zum Ausdruck kommen. Die Menge λ_i sei abzählbar. λ_k sei vom nächsten Häufungspunkt weiter als 2ε entfernt. Um λ_k schlagen wir Kreise mit $r = \varepsilon$ und $R = 2\varepsilon$ und zählen die im Kreisring liegenden Glieder der F-Folge ab. Ihre Anzahl sei $N_k(\varepsilon)$. Wenn für zwei beliebige Häufungspunkte λ_k und λ_l die Grenzwerte

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{N_k(\varepsilon)}{N_l(\varepsilon)} = \frac{w_k}{w_l} \tag{2}$$

existieren, so nennen wir nach der Normung $\sum_i w_i = 1$ die Größen w_1, $w_2, \ldots$ die zu den Häufungspunkten $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$ gehörende Verteilung. Die Existenz ein und derselben Verteilung unabhängig von der Reihenfolge der Nebenparameter $a_1, a_2, \ldots$ wollen wir in Verschärfung des Axioms von Hamel nunmehr voraussetzen. Den Zusammenhang mit der Statistik stellen wir durch folgende naheliegende Festsetzung her:

Wiederholen wir den Versuch, der dem F-Gesetz gehorcht, oft, so nimmt F mit der Wahrscheinlichkeit w_i den Wert λ_i an.

Wenn wir die zahlreichen Forderungen noch einmal durchgehen, werden wir keine finden, die unserem Kausalempfinden widerspricht. Es handelt sich immer nur um Einschränkungen, um der Fülle von Möglichkeiten Herr zu werden, die sich bei Zulassung von unendlich vielen Parametern darbot. Sehen wir zu, welche Folgerungen sich trotzdem aus unserem Ansatz ergeben! Hat die F-Folge nur einen einzigen Häufungspunkt λ, so nimmt F mit der Wahrscheinlichkeit 1 den Wert λ an. F ist also *determiniert*, in der Terminologie von Planck liegt *dynamische* Gesetzlichkeit vor. In der Regel wird die F-Folge mehrere Häufungspunkte haben. Diese Fälle auszuschließen wäre nicht besser, als grundsätzlich nur mit linearen Gleichungen rechnen zu wollen. Haben wir es aber mit mehreren Häufungspunkten zu tun, so nimmt F mit der Wahrscheinlichkeit w_i die Werte λ_i an. Die Gesetzlichkeit ist *statistisch*. Diese beiden Formen der Naturgesetzlichkeit, die oft als scharfer Gegensatz gefaßt werden, haben also einen gemeinsamen Ursprung: die Existenz nicht abgeschlossener Systeme. Immer wenn wir es mit solchen zu tun bekommen, müssen wir darauf gefaßt sein, auf statistische Gesetze zu stoßen.

Das Auftreten statistischer Gesetze ist nicht die Folge der speziellen Parameterwahl. Ein System, das bei einer beliebigen Beschreibung nicht determiniert ist, bleibt bei jeder Transformation der Parameter als Ganzes

undeterminiert. Eine Vereinfachung kann dabei allerdings erzielt werden. Die Parameter sind im einfachsten Falle entweder determiniert oder voneinander unabhängige Zufallsvariable (Kollektive). Eine solche Parameterwahl werden wir eine normale Beschreibung nennen. In leichter Abänderung einer Formulierung von Planck[1]) können wir als Ziel der Forschung feststellen, für ein vorgelegtes System die normale Beschreibung anzugeben. Dynamische Gesetzlichkeit können wir im allgemeinen nicht verlangen. Reichenbach[2]) schreibt: „Die Zusammenhänge der Natur unterliegen nicht unseren Wünschen; unsere Begriffe von Exaktheit mögen noch so verlockend sein — über ihre Anwendbarkeit haben wir nicht zu verfügen."

Die im vorstehenden nur skizzierten Gedanken hoffe ich demnächst an anderer Stelle näher ausführen zu können. Es wird sich dabei ergeben, daß unser Ansatz noch allgemeinere Formen eines Wahrscheinlichkeitszusammenhangs umfaßt, wenn man einen Teil der zusätzlichen Forderungen fortläßt. Es ergeben sich die vier von Keynes[3]) aufgestellten Typen. Gesetzlichkeit überhaupt ist viel umfassender als dynamische Gesetzlichkeit. Beim Fortschreiten der Naturwissenschaften ist damit zu rechnen, daß allgemeinere Formen der Gesetzlichkeit mehr und mehr in den Kreis der Betrachtung gezogen werden; ein Beispiel ist Köhlers Gestalttheorie.

---

[1]) M. Planck, Physikalische Gesetzlichkeit. S. 27. Leipzig 1926.
[2]) H. Reichenbach, Handb. d. Phys. IV, S. 71.
[3]) J. M. Keynes, Über Wahrscheinlichkeit. S. 20. Leipzig 1926.

Zur Theorie nicht adiabatisch verlaufender chemischer Prozesse.

Von **F. London**, Berlin, zurzeit in Rom[1]).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1931.)

Die mit den Methoden der Quantenmechanik bisher fast ausschließlich betrachtete *statische* Theorie der atomaren Kräfte bedarf einer Ergänzung durch eine *Dynamik* der chemischen Reaktion. Die von verschiedener Seite angewandten Stoßansätze erweisen sich nicht als die sinngemäße Methode zur Behandlung chemischer Prozesse (§ 1). Es wird im folgenden eine dynamische Theorie für den einfachsten Typus bimolekularer Reaktionen entwickelt (§ 2 und 3), in welcher die Fragestellung der Chemie unmittelbar zum Ausdruck kommt, und an elementaren Beispielen anschaulich diskutiert (§ 4). § 5 und 6 enthalten ein Störungsverfahren, welches sowohl für große als auch für kleine Stoßgeschwindigkeiten konvergiert und eine relativ einfache näherungsweise Bestimmung der *Reaktionsgeschwindigkeit nicht adiabatisch verlaufender Prozesse* gestattet (§ 7). Die Theorie umfaßt andererseits quantitativ das *Einmünden in adiabatischen Reaktionsablauf* beim Übergang zu kleinen Geschwindigkeiten oder weitgetrennten Potentialzügen. Sie liefert damit eine bedingte Rechtfertigung für die Anwendung potentialtheoretischer Vorstellungen auf chemische Prozesse und zugleich eine Fixierung der Grenzen derartiger Idealisierungen.

§ 1. Problemstellung und Bezeichnungen. In der Theorie der chemischen Kinetik hat man sich in letzter Zeit besonders für solche Prozesse interessiert, welche sich „potentialtheoretisch" oder, wie man zuweilen auch sagt, „adiabatisch" auffassen lassen. Gemeint ist, daß bei den ins Auge gefaßten Prozessen die dynamischen Verhältnisse wesentlich durch eine *einzige Funktion, abhängig allein von den Lagen der Atomschwerpunkte*, charakterisierbar seien, wobei die betreffende Funktion als Potential im Sinne der klassischen Mechanik oder genauer und richtiger im Sinne der Wellenmechanik als Bestimmungsstück für den Brechungsindex der De Brogliewellen der Atomschwerpunkte interpretiert wird[2]).

So dankbar wir sein können, daß die Quantenmechanik uns in verhältnismäßig weitem Umfange legitimiert, chemischen Prozessen solcherart ein einfaches potentialtheoretisches Bild zugrunde zu legen, die Atome gleichsam als feste Einheiten anzusehen, den Akt der Valenzbildung insbesondere und selbst gewisse Prozesse der Katalyse durch konservative Kräfte zu beschreiben, ohne grundsätzlich Quantensprünge oder sonstige

[1]) Rockefeller-Fellow.

[2]) Zur Rechtfertigung dessen pflegt man sich meist auf eine Arbeit von M. Born u. R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. **84**, 457, 1927, zu berufen, geht aber in Wirklichkeit über das dort Bewiesene eigentlich weit hinaus.

Rücksicht auf innere Koordinaten in Betracht ziehen zu müssen, so gibt es andererseits wichtige Reaktionen, bei denen auch nur näherungsweise derartig elementare Idealisierungen unmöglich sind. Diese Reaktionen sind der Gegenstand der vorliegenden Note.

Die einfachsten Beispiele derartiger Reaktionen sind:

1. die Umladungen: $Ar + N^+ = Ar^+ + N$,

2. die Energieübertragungen: $Hg' + Na = Hg + Na'$ (Aktivierung, sensibilisierte Fluoreszenz, Depolarisation u. ä.),

3. Bildung von Ionenmolekülen aus Atomen $Na + Cl_2 = Na\,Cl + Cl$ u. ä.

Allgemein handelt es sich um Reaktionen, welche mit einer Änderung des inneren Aufbaues der beteiligten Atome oder Atomgruppen verbunden sind. Es ist klar, daß dieselben nicht mehr durch konservative Kräfte für die Atomschwerpunkte beschrieben werden können. Grundsätzlich ordnen sich dieser Kategorie die unelastischen Elektronenstoßprozesse ein, und dementsprechend hat man wiederholt versucht[1]), zur theoretischen Behandlung der genannten Reaktionen einfach die Methoden zu übertragen, welche seinerzeit für die Elektronenstöße von Born bzw. Dirac entwickelt wurden.

Trotz dieser formalen Zusammengehörigkeit mit den Elektronenstößen besteht jedoch ein tiefgehender physikalischer Unterschied zwischen beiden Prozessen, welcher durch die relativ viel längere Dauer der Atomstöße bedingt ist. Wir werden zeigen, daß dieser Umstand eine völlig andere Situation darstellt, welche eine ganz andere Fragestellung impliziert und eine formale Übertragung der Bornschen bzw. Diracschen Methode auf die genannten Prozesse wenigstens für normale Temperaturen grundsätzlich verbietet.

Bereits vor drei Jahren wurde von Kallmann und dem Verfasser eine noch provisorische, elementare Betrachtung mitgeteilt[2]), speziell für die unter 2 aufgezählten Energieübertragungsprozesse. Die physikalischen Gesichtspunkte jener früheren Untersuchung halte ich auch jetzt noch durchaus aufrecht. Das damals gestellte Programm findet vielmehr gerade im folgenden erst seine genaue mathematische Durch-

[1]) J. Frenkel, ZS. f. Phys. **58**, 794, 1929; O. K. Rice, Proc. Nat. Acad. Amer. **17**, 34, 1931; Cl. Zener, Phys. Rev. **37**, 556; **38**, 277, 1931; Ph. M. Morse u. E. C. G. Stueckelberg, Ann. d. Phys. **9**, 579, 1931.

[2]) H. Kallmann u. F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **2**, 207, 1929. im folgenden K. u. L. zitiert. Eine Kritik der Versuche, diese Betrachtung mit Hilfe der Born-Diracschen Methode genauer durchzuführen, siehe H. Kallmann u. F. London, ZS. f. Phys. **60**, 417, 1930.

führung. Selbstverständlich führt in quantitativer Hinsicht die Anwendung der hier gegebenen Methode auf die genannten Prozesse zu Korrekturen und Ergänzungen der früheren provisorischen Abschätzungen, aber im übrigen bewahren dieselben ihre heuristische Bedeutung auch weiterhin. Ich möchte noch hervorheben, daß die hier geschilderten Ansätze schon damals in Diskussionen zwischen Kallmann und dem Verfasser aufgetaucht waren, ohne daß indes ihre Bedeutung bereits klar erkannt wurde.

Wir *bezeichnen* im folgenden den Inbegriff der inneren Koordinaten aller beteiligten Atome insgesamt mit ξ, sodann mit R die Gesamtheit der Relativkoordinaten der Atomschwerpunkte. Die Koordinaten des Gesamtschwerpunktes denken wir uns bereits absepariert. $u_k(\xi)$ seien die Eigenfunktionen der zu einem *einzigen* System zusammengefaßten Atome unter Vernachlässigung jeglicher interatomarer Wechselwirkung, k bezeichnet dementsprechend einen eindeutig definierten Zustand für alle Atome gleichzeitig. E_k^∞ die zu $u_k(\xi)$ gehörige Energie (Gesamtenergie der Atome ohne Wechselwirkung).

In der *statischen Theorie* der chemischen Wechselwirkung bestimmt man die Störung der Energie E_k^∞ und der Eigenfunktionen $u_k(\xi)$ bei *festgehaltener Lage der Atomschwerpunkte*. Die Relativabstände R der Atomschwerpunkte werden hierbei nicht als dynamische Variable, sondern als Parameter angesehen. Dementsprechend wird die gestörte Gesamtenergie des Systems $E_k(R)$ eine Funktion der Parameter R, dementsprechend ist die Eigenfunktion außer von der dynamischen Variablen ξ noch separat von R abhängig, $u_k(\xi) \to \psi_k(\xi, R)$.

Bedeute etwa u_1 den Anfangszustand vor der Reaktion (etwa Hg′ + Na), u_2 den Endzustand (Hg + Na′). Nehmen wir zur Vereinfachung an, *außer* u_1 und u_2 *existierten keine weiteren Zustände*. $E_1(R)$ und $E_2(R)$ seien die zu diesen beiden Zuständen gehörigen Energiekurven (oder Flächen), u_1 und u_2 sollen gleiche Symmetrie haben, $E_1(R)$ und $E_2(R)$ schneiden sich demzufolge „im allgemeinen" nicht[1]). Die zu $E_1(R)$ und $E_2(R)$ gehörigen Eigenfunktionen $\psi_1(\xi, R)$ und $\psi_2(\xi, R)$, welche für große R in $u_1(\xi)$ bzw. $u_2(\xi)$ übergehen, werden sich linear für jedes R aus $u_1(\xi)$ und $u_2(\xi)$ darstellen lassen in der Form:

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 &= u_1(\xi)\cos\omega(R) + u_2(\xi)\sin\omega(R), \\ \psi_2 &= -u_1(\xi)\sin\omega(R) + u_2(\xi)\cos\omega(R), \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

wobei $\omega(R)$ mit wachsenden Relativabständen gegen Null strebt; dagegen ist ω endlich, wenn die interatomare Wechselwirkungsenergie vergleichbar

[1]) I. Neumann u. E. Wigner, Phys. ZS. **30**, 467, 1929.

ist mit $|E_1^\infty - E_2^\infty|$. Die Bedeutung der Koeffizienten ist die bekannte: Gehen wir etwa von dem Zustand 1 aus, so liefert $\sin^2 \omega(R)$ die Wahrscheinlichkeit für das Endprodukt (u_2), *vorausgesetzt*: *erstens* daß wir die Substanz *für den Wert R der Relativabstände* analysieren, *zweitens* daß die Änderung von R so langsam vor sich geht, daß wir sie als *adiabatisch* ansehen dürfen.

In Wirklichkeit analysieren wir die Substanz bei großen Werten von R, für welche ω nicht merklich von Null verschieden ist. Es ist daher von geringem praktischen Interesse, zu wissen, daß während der Dauer von vorausgegangenen Zusammenstößen das Endprodukt der Reaktion vorhanden war: Wenn der Vorgang adiabatisch vor sich geht, so wird sich das Reaktionsprodukt bei der Trennung nach dem Zusammenstoß wieder vollständig zurückverwandeln und im Endergebnis wird nichts verändert sein.

Damit die Reaktion überhaupt erfolgt, ist es also notwendig, daß die Relativbewegung so schnell ist, daß sie *nicht mehr als adiabatisch* anzusehen ist. Denn nur durch einen Übergang aus der einen in die andere Potentialfläche kann die Reaktion bewerkstelligt werden, das „adiabatische" Auftreten von u_2 in ψ_1 hat mit der Reaktion direkt garnichts zu tun.

Unsere Aufgabe wird es also sein, dem *Adiabatensatz eine quantitative Verschärfung* zu geben, und zwar *erstens* in dem Sinne, daß wir uns gerade für die Größe der *Abweichungen* vom „adiabatischen" Verhalten interessieren, und *zweitens*, daß wir uns nicht auf willkürlich vorgegebene Parameteränderungen beschränken, sondern das vollständige Problem mit R als *dynamischer* Variablen behandeln.

Die Übertragungen der Diracschen Stoßtheorie, deren erste Näherung äquivalent der ersten Näherung der Bornschen Stoßtheorie ist, entwickeln[1]) die Wellenfunktionen $\Psi(R, \xi, t)$ des ganzen Systems nach dem vollständigen Orthogonalsystem der $u_k(\xi)$ mit Koeffizienten, welche von der Zeit und den Relativkoordinaten abhängig sind, etwa in der Form:

$$\Psi(R, \xi, t) = \sum_{k\eta} a_{k\eta}(t)\, f_{k\eta}(R)\, u_k(\xi). \tag{2}$$

η bezieht sich auf den Zustand der Relativbewegung (Richtung und Größe der Relativgeschwindigkeit), k auf den inneren Zustand der Atome. Man geht mit Ψ in die zeitabhängige Wellengleichung ein, multipliziert mit $f^*_{k'\eta'} u^*_{k'}$ und integriert über den ξ- und R-Raum; so gewinnt man in bekannter Weise für die Variation der Konstanten $a_{k'\eta'}$ eine Differentialgleichung, die nur von der Zeit abhängt.

[1]) Siehe z. B. Ph. Morse u. E. C. G. Stueckelberg, l. c.

Man betrachtet als *Anfangszustand* einen solchen von der Form

$$\Psi(R, \xi, 0) = f_{\eta_0 1}(R)\, u_1(\xi), \tag{3}$$

wobei $f_{\eta_0 1}(R)$ asymptotisch eine einfallende monochromatische Welle darstellt, und berechnet $\sum_{\eta} |a_{\eta 2}|^2$ für das nächste kurze Zeitintervall. Aus dem zeitlichen Differentialkoeffizienten dieser Größe schließt man dann auf die Geschwindigkeit der Reaktion.

Nach dem oben Gesagten ist es klar, wogegen sich unser Einwand richten wird: Die Berechnung des Verhaltens von $\sum_{\eta} |a_{\eta 2}|^2$ am Anfang des Prozesses liefert sowohl die „diabatische" wie die adiabatische Umwandlung gemeinsam, welch letztere aber, wie wir sahen, mit dem Prozeß gar nichts unmittelbar zu tun hat, da sie bei jedem Stoß nachträglich wieder vollständig rückgängig gemacht wird. Aus dem Anfangsverhalten sind aber diese beiden Bestandteile nicht getrennt abzulesen. Man bestimmt also etwas, was gar nicht der physikalischen Fragestellung entspricht, und man bekommt infolgedessen auf diesem Wege gerade für kleine Geschwindigkeiten scheinbar sehr starke Ausbeuten, während in Wirklichkeit der Prozeß unter Umständen durchaus adiabatisch verläuft. Für sehr große Geschwindigkeiten allerdings, wie sie bisher praktisch eben nur bei Elektronen von Interesse waren, und bei kleinen Massen ist die Chance des adiabatischen Verhaltens so gering, daß man von der Möglichkeit der Rückverwandlung beim Stoß ganz absehen kann, und man gewinnt aus dem Verhalten am Anfang des Stoßes bereits einen Einblick in den Ablauf desselben. Daher kann man *hier* mit Erfolg die Born-Diracsche Theorie anwenden. Gewiß dürften die höheren Näherungen der Bornschen und der Diracschen Entwicklungen auch eine Darstellung der adiabatisch eintretenden Rückverwandlung enthalten. Aber es kann nicht die Aufgabe sein, einen mechanisch arbeitenden Rechenformalismus anzuwenden, der auf einer unbekannten oder schwer ersichtlichen Stufe der Approximation den gesuchten Effekt liefert, vielmehr wird man wünschen, die mathematischen Zerlegungen so zu leiten, daß möglichst die *ersten* auftretenden Störungsglieder diejenigen Wirkungen isolieren, für die man sich interessiert. Nur dann kann eine Störungsrechnung Einblick in physikalische Wirklichkeit gewähren.

§ 2. Aufstellung der Differentialgleichungen. Es handelt sich nicht darum, die Stärke des Auftretens von u_2 in ψ_1 Gleichung (1) zu bestimmen, sondern um die Stärke des nicht adiabatischen Überganges von ψ_1 zu ψ_2. Dementsprechend machen wir für Ψ statt (2) den Ansatz

$$\Psi(R, \xi, t) = \sum_{k,\eta} a_{k\eta}(t)\, f_{k\eta}(R)\, \psi_k(R, \xi) \equiv \sum_{k} f_k(R, t)\, \psi_k(R, \xi), \tag{4}$$

welcher formal genau so berechtigt ist wie (2), denn die $\psi_k(R, \xi)$ bilden für jeden festen Wert von R ein vollständiges Orthogonalsystem. Hier aber haben jetzt die Entwicklungskoeffizienten eine Bedeutung, welche der physikalisch-chemischen Fragestellung unmittelbar entspricht. Gehen wir etwa aus von einem Anfangszustand zur Zeit $t = 0$

$$f_1(R, 0)\, \psi_1(R, \xi),$$

wobei $f_1(R, 0)$ wieder eine einfallende ebene monochromatische Welle, d. h. einen Stoß mit vorgegebener Relativgeschwindigkeit darstellt, so liefert

$$|f_2(R, t)|^2$$

für jeden Stoßabstand R ein Maß für den Reaktionsablauf.

Wir machen wieder die vereinfachende Annahme, daß nur die beiden Zustände ψ_1 und ψ_2 existieren[1]), und schreiben statt ψ_1 und ψ_2 in Zukunft ψ und φ, entsprechend f und g statt f_1 und f_2 also

$$\Psi = f(R, t)\, \psi(R, \xi) + g(R, t)\, \varphi(R, \xi). \tag{5}$$

Gewiß werden in vielen Fällen mehr als zwei Elektronenzustände im Spiele sein. Aber die Verhältnisse, die uns interessieren, treten bereits bei zwei Zuständen auf und lassen sich hier noch mit relativ einfachen Mitteln übersehen, so daß man annehmen kann, hier bereits das Typische dieser Prozesse zu erfassen.

Die Wellengleichung, der Ψ genügt, kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$\left[T_R + H_0\left(R, \xi, \frac{\partial}{\partial \xi}\right)\right] \Psi = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \tag{6}$$

Hierin ist H_0 der Energieoperator bei festgehaltenen Atomschwerpunkten mit R als Parameter. $\psi(R, \xi)$ und $\varphi(R, \xi)$ sind Eigenfunktionen dieses Operators mit den Eigenwerten $E_1(R)$ und $E_2(R)$:

$$\left.\begin{aligned} [H_0\, \psi(R, \xi)] &= E_1(R) \cdot \psi(R, \xi), \\ [H_0\, \varphi(R, \xi)] &= E_2(R) \cdot \varphi(R, \xi). \end{aligned}\right| \tag{7}$$

Außerdem gelten für jedes R die Orthogonalitätsrelationen

$$\left.\begin{aligned} \int \psi^2(R, \xi)\, d\xi &= 1, \\ \int \varphi^2(R, \xi)\, d\xi &= 1, \end{aligned}\right\} \quad \int \psi(R, \xi)\, \varphi(R, \xi)\, d\xi = 0, \tag{8}$$

wobei wir ausdrücklich ψ und φ als *reell* voraussetzen. T_R ist der Operator der kinetischen Energie der Atomschwerpunkte, welcher sich stets additiv

[1]) Dem Vorhandensein der zahlreichen Rotations- bzw. Oszillationszustände kann man aus dem Wege gehen, wenn man sämtliche interatomaren Distanzen in R mit einbezieht. Wir werden praktisch indes im folgenden gewöhnlich nur an zweiatomige Reaktionen denken.

von der in H_0 enthaltenen kinetischen Energie der inneren Relativkoordinaten abtrennen läßt[1]).

H_0 besteht seinerseits aus dem von R freien Energieoperator $K\left(\xi, \frac{\partial}{\partial \xi}\right)$ der voneinander isoliert gedachten, aber zu einem System zusammengefaßten Atome und dem Wechselwirkungspotential W, welches außer von den inneren Koordinaten der Atome noch von den Relativabständen der Atomschwerpunkte abhängt.

$$H_0\left(R, \xi, \frac{\partial}{\partial \xi}\right) = K\left(\xi, \frac{\partial}{\partial \xi}\right) + W(R, \xi). \tag{9}$$

Eigenwerte und Eigenfunktionen von K sind E_k^∞ bzw. $u_k(\xi)$

$$[K u_k] = E_k^\infty \cdot u_k. \tag{10}$$

Für ψ und φ liefert die übliche Störungsrechnung der statischen Theorie folgende Näherungsausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} \psi &= u_1(\xi)\cos\omega(R) + u_2(\xi)\sin\omega(R), \\ \varphi &= -u_1(\xi)\sin\omega(R) + u_2(\xi)\cos\omega(R); \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

hierbei ist:

$$\omega(R) = \frac{1}{2}\operatorname{arc\,tg}\frac{2W_{12}(R)}{E_1^\infty - E_2^\infty + W_{11} - W_{22}}, \tag{12}$$

$$W_{ik}(R) = \int W(R, \xi)\, u_i u_k\, d\xi, \tag{13}$$

wobei wir u_1 und u_2 wiederum als *reell* voraussetzen. Für $E_1(R)$ und $E_2(R)$ erhält man entsprechend:

$$E_{1,2}(R) = \frac{E_1^\infty + E_2^\infty + W_{11} + W_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_1^\infty - E_2^\infty + W_{11} - W_{22}}{2}\right)^2 + W_{12}^2}. \tag{14}$$

---

[1]) Sind Elektronenaustausche zu berücksichtigen, so können wir nicht ohne weiteres von den Schwerpunkten der einzelnen Atome sprechen, denn es ist von vornherein nicht definiert, welche Bestandteile jedem Atom zuzurechnen sind. Dies ist indes keine grundsätzliche Schwierigkeit. Man kann etwa in der Weise vorgehen, daß man zunächst willkürlich die Elektronen den einzelnen Atomen zuordnet und daraufhin Relativkoordinaten einführt. In der hierdurch vollzogenen Zerspaltung von H in $H_0 + T_R$ treten nun allerdings die Elektronen verschiedener Atome nicht völlig gleichberechtigt auf, da sie von den verschiedenen Kernen verschiedene Massenreduktionen erfahren. Aber selbstverständlich unterscheiden sich die Eigenfunktionen und Eigenwerte von H_0 nur um kleine Glieder von der Größenordnung des Massenverhältnisses m/M von den entsprechenden Größen der statischen Theorie mit festgehaltenen bzw. unendlich schweren *Kernen*. Man kann insbesondere auch hier die Gesamtwellenfunktion nach den Eigenfunktionen von H_0 entwickeln, da dieselben auch in diesem Falle für jedes feste R ein vollständiges Orthogonalsystem im Funktionenraum der inneren Koordinaten bilden.

Physikalisch bedeutet die Beschränkung auf u_1 und u_2, daß außer der ins Auge gefaßten inneren Umwandlung der Atome keine anderweitigen Veränderungen ihres Aufbaues berücksichtigt werden, also insbesondere keine Polarisationswirkungen. Van der Waalssche Kräfte u. ä. werden vernachlässigt[1]), was hier gewiß berechtigt ist. W_{12} kann häufig aus optischen Messungen hinlänglich genau bestimmt werden als Dipolwechselwirkung der zu den betreffenden Atomumwandlungen gehörigen Übergangsdipolmomente. W_{11} und W_{22} registriert bei neutralen Atomen wesentlich nur die Abstoßungskräfte von kurzer Reichweite, welche die gaskinetischen Querschnitte bedingen. Ihr Wirkungsbereich ist dementsprechend aus den gaskinetischen Messungen abzulesen. Auf größere Distanzen ist W_{11} und W_{22} gegen W_{12} zu vernachlässigen. Bei Ionen jedoch enthält W_{11} bzw. W_{22} außerdem noch die Coulombschen Kräfte, welche natürlich gegen W_{12} unter keinen Umständen zu vernachlässigen sind.

In diesem Sinne können wir daher $\omega(R)$ und $E_{1,2}(R)$ als hinlänglich bekannt voraussetzen und hieraus alles übrige aufbauen. Im übrigen besteht kein Hindernis, im folgenden bei ψ und φ an die exakten Lösungen von (8) zu denken[2]).

Setzt man (5) in (6) ein, berücksichtigt (7), multipliziert beiderseits einmal mit ψ, das andere Mal mit φ und integriert über den gesamten ξ-Raum, so erhält man folgendes Simultansystem für $f(R)$ und $g(R)$:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{h^2}{8\pi^2 M}\Big[\Delta_R f + f\int\psi\,\Delta_R\psi\,d\xi + 2\,(\mathrm{grad}_R f, \int\psi\,\mathrm{grad}_R\varphi\,d\xi) \\ + g\int\psi\,\Delta_R\varphi\,d\xi + 2\,(\mathrm{grad}_R g, \int\psi\,\mathrm{grad}_R\varphi\,d\xi)\Big] \\ + E_1(R)\,f = \frac{h}{2\pi i}\dot{f}, \\ -\frac{h^2}{8\pi^2 M}\Big[\Delta_R g + g\int\varphi\,\Delta_R\varphi\,d\xi + 2\,(\mathrm{grad}_R g, \int\varphi\,\mathrm{grad}_R\psi\,d\xi) \\ + f\int\varphi\,\Delta_R\psi\,d\xi + 2\,(\mathrm{grad}_R f, \int\varphi\,\mathrm{grad}_R\psi\,d\xi)\Big] \\ + E_2(R)\,g = \frac{h}{2\pi i}\dot{g}. \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Δ_R und grad_R sind bei mehr als zweiatomigen Prozessen entsprechend vieldimensionale Operatoren. Bei *zwei* Atomen bedeutet M die reduzierte Masse $\frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$.

[1]) Wenigstens sofern sie nicht gerade auf dem Übergang $1 \leftrightarrow 2$ beruhen.

[2]) Allerdings kann man dann die in (15) auftretenden Integrale nicht bereits durch einen einzigen Skalar und dessen Ableitungen ausdrücken.

Die Orthogonalitätsbedingungen (8) sind unabhängig von R. Durch Differentiation derselben nach R erhält man

$$\left.\begin{aligned} \int \psi \operatorname{grad}_R \psi \, d\xi &= \int \varphi \operatorname{grad}_R \varphi \, d\xi = 0, \\ \int \psi \operatorname{grad}_R \varphi \, d\xi &= -\int \varphi \operatorname{grad}_R \psi \, d\xi. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Verwendet man speziell die Darstellung (11), so erhält man weiterhin

$$\left.\begin{aligned} \int \psi \operatorname{grad}_R \varphi \, d\xi &= -\int \varphi \operatorname{grad}_R \psi \, d\xi = -\operatorname{grad} \omega, \\ \int \psi \Delta_R \psi \, d\xi &= \int \varphi \Delta_R \varphi \, d\xi = -(\operatorname{grad} \omega)^2, \\ \int \psi \Delta_R \varphi \, d\xi &= -\int \varphi \Delta_R \psi \, d\xi = -\Delta \omega. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Wir können also sämtliche in (15) auftretenden Integrale allein durch ω und seine Differentialkoeffizienten ausdrücken. Man erhält für (15):

$$\left.\begin{aligned} -\frac{h^2}{8\pi^2 M}\Big[\Delta f - f(\operatorname{grad}\omega)^2 - g\Delta\omega - 2(\operatorname{grad} g, \operatorname{grad}\omega)\Big] \\ + E_1(R)\cdot f = \frac{h}{2\pi i}\dot{f}, \\ -\frac{h^2}{8\pi^2 M}\Big[\Delta g - g(\operatorname{grad}\omega)^2 + f\Delta\omega + 2(\operatorname{grad} f, \operatorname{grad}\omega)\Big] \\ + E_2(R)\cdot g = \frac{h}{2\pi i}\dot{g}. \end{aligned}\right\} \tag{15'}$$

Die Glieder mit dem Operator

$$\Omega = \Delta\omega \cdot + 2(\operatorname{grad}\omega, \operatorname{grad} \ldots) \tag{18}$$

bewirken die Verknüpfung des Endproduktes mit dem Ausgangszustand. Sei anfangs nur ψ_1 vorhanden, also $g(R, 0) = 0$, und $f(R, 0)$ asymptotisch = ebene monochromatische Welle, so ist auf Grund von (15_2) $\dot{g}$ von Null verschieden, nämlich anfangs proportional $[\Omega f]$, und zwar entnimmt man (15'), wie stark an jeder Stelle des R-Raumes die Reaktion einsetzt. Es ist charakteristisch, daß es nicht wesentlich ist, wie stark die Wechselwirkung ist, sondern vielmehr, *wie plötzlich* sie einsetzt, es treten in Ω die räumlichen Differentialkoeffizienten von ω, nicht jedoch ω selbst auf. Außerdem aber muß die Relativgeschwindigkeit der Atome, mit welcher dieser Gradient überwunden wird, genügend groß sein, damit der Prozeß nicht adiabatisch vor sich geht. Demgemäß ist grad ω mit grad f multipliziert, welcher der Geschwindigkeit proportional ist. Verschwindet das Glied mit Ω, so genügen f und g Wellengleichungen von der Form der Schrödingerschen, in welchen die Eigenwerte $E_1(R)$ bzw. $E_2(R)$ der statischen Theorie als Potentiale fungieren.

Das Glied mit $(\mathrm{grad}\,\omega)^2 = \int \psi \Delta_R \psi d\xi$ können wir mit $E_1(R)$ bzw. $E_2(R)$ als Zusatzpotential zusammenfassen. In den meisten Fällen ist ohnehin dieses Glied gegen $E_1(R)$ und $E_2(R)$ zu vernachlässigen. Denn es ist von der Größenordnung der Energien, welche auf der „Mitbewegung des Kernes" beruhen, also etwa 1000mal kleiner als atomare Energien. Auch das Glied mit Ω ist zwar von dieser selben Größenordnung; aber wir können es nicht ignorieren, weil es gerade die Verkopplung der beiden Gleichungen herstellt, die uns interessiert. Seine Kleinheit wird uns indes erwünschte Gelegenheit für schnell konvergente sukzessive Approximationen bieten (siehe § 5).

§ 3. Kontinuitätsgleichung und Reaktionsgeschwindigkeit. Unter Verwendung der Abkürzung (18) und weiterhin

$$\left.\begin{aligned} \frac{8\pi^2 M}{h^2} E_1(R) + (\mathrm{grad}\,\omega)^2 &= \varepsilon_1(R), \\ \frac{8\pi^2 M}{h^2} E_2(R) + (\mathrm{grad}\,\omega)^2 &= \varepsilon_2(R) \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

lautet (15′) ($i\,\Omega$ ist hermetisch):

$$\left.\begin{aligned} \Delta f - \varepsilon_1 f - [\Omega, g] &= \frac{4\pi i M}{h} \dot{f}, \\ \Delta g - \varepsilon_2 g + [\Omega, f] &= \frac{4\pi i M}{h} \dot{g}. \end{aligned}\right\} \tag{15''}$$

Man erhält hieraus in üblicher Weise die Kontinuitätsgleichung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(f f^* + g g^*) = \frac{h}{4\pi i M} \mathrm{div}\,\{ & f^* \,\mathrm{grad}\, f - f \,\mathrm{grad}\, f^* + g^* \,\mathrm{grad}\, g \\ & - g \,\mathrm{grad}\, g^* + 2(f g^* - g f^*) \,\mathrm{grad}\,\omega\}, \end{aligned} \tag{20}$$

welche die Erhaltung der *Gesamt*substanz, nicht aber selbstverständlich die der Ausgangs- bzw. Endsubstanz einzeln ausspricht.

Für das Anwachsen der Endsubstanz ergibt sich aus (15″):

$$\frac{\partial (g g^*)}{\partial t} = \frac{h}{4\pi i M} \{\mathrm{div}\,(g^* \,\mathrm{grad}\, g - g \,\mathrm{grad}\, g^*) + g^* [\Omega f] - g [\Omega f^*]\}. \tag{21}$$

Die ersten beiden Glieder rechter Hand enthalten den Zuwachs der Endsubstanz durch Ko.. ..ktion in jedem Volumenelement, die letzten den Zuwachs durch Umwandlung.

Lassen wir den Vorgang wie in der Bornschen Stoßtheorie stationär vor sich gehen bei konstanter Gesamtenergie E, so handelt es sich um *folgende Aufgabe*: Die aus (15″) folgenden zeitunabhängigen Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \Delta f + \eta_1 f &= [\Omega g], \\ \Delta g + \eta_2 g &= -[\Omega f] \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

mit

$$\eta_i = \frac{8\pi^2 M}{h^2} E - \varepsilon_i$$

sind zu lösen mit den Randbedingungen im Unendlichen: f = einfallende ebene Welle + auslaufende Kugelwelle; g = auslaufende Kugelwelle. Die Divergenz des g-Stromes

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathfrak{S} &\equiv \operatorname{div} \frac{h}{4\pi i M} \{g^* \operatorname{grad} g - g \operatorname{grad} g^*\} \\ &= -\frac{h}{4\pi i M} \{g^*[\Omega f] - g[\Omega f^*]\} \end{aligned} \tag{23}$$

liefert die Quellen des Endproduktes. Integriert man dies über den ganzen Raum, so erhält man die Anzahl der erfolgreichen Stöße pro Zeiteinheit, die man formal durch einen Wirkungsquerschnitt $q(1 \to 2)$ beschreiben kann, wenn w_1 die Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß bedeutet und $\int |f|^2 d\tau$ über das Volumen 1 integriert auf N_1 normiert ist (N_1 = Konzentration der Ausgangssubstanzen):

$$\begin{aligned} -\frac{dN_1}{dt} = N_1 w_1 q(1 \to 2) &= \int \operatorname{div} \mathfrak{S}\, d\tau = \frac{h}{4\pi i M} \int \{g[\Omega f^*] - g^*[\Omega f]\}\, d\tau \\ &= \frac{h}{4\pi i M} \int \left\{ \operatorname{grad} \omega, [g \operatorname{grad} f^* - f^* \operatorname{grad} g + f \operatorname{grad} g^* - g^* \operatorname{grad} f] \right\} d\tau. \end{aligned} \tag{24}$$

§ 4. Anschauliche Diskussion und einfache Beispiele. In der letzteren Form ist sehr sinnfällig der Mechanismus des Vorgangs und insbesondere das Eingreifen des Adiabatensatzes im Grenzfall abzulesen: Der Integrand ist ein Produkt aus zwei Faktoren. Der zweite Faktor, bestehend aus den Ausdrücken $g \cdot \operatorname{grad} f^*$ usw., ist eine periodische Funktion, deren Wellenzahl ungefähr durch die *Differenz* von Anfangs- und Endimpuls gegeben ist. Die betreffende Wellenlänge kann daher groß sein gegenüber atomaren Dimensionen, auch wenn die De Broglie-Wellenlängen der Atombewegungen — wie es bei normalen oder höheren Temperaturen der Fall ist — kleiner als atomare Dimensionen sind. Diese periodischen Funktionen sind multipliziert mit $\operatorname{grad} \omega$, welcher Faktor angibt, in welcher Region überhaupt eine Chance für die Reaktion besteht, nämlich die Region — ihre Linearausdehnung werde mit a bezeichnet —, in welcher die Wechselwirkungen

relativ steil genug ansteigen. Ist die Wellenlänge $\frac{h}{p_1 - p_2}$ des periodischen Faktors erheblich kleiner als a, so wird der Integrand in (24), soweit er von Null verschieden ist, schnell zwischen positiven und negativen Werten oszillieren. Mit abnehmender Wellenlänge wird daher das Integral über das Produkt nach Null konvergieren, man hat den Grenzfall adiabatischen Verhaltens und als rohe Bedingung dafür:

$$\frac{h}{|p_1 - p_2|} \ll a, \tag{25}$$

oder für hohe Geschwindigkeiten $\left(\frac{M}{2} w_1^2 > |E_2 - E_1|\right)$

$$\frac{h w_1}{|E_2 - E_1|} \ll a.$$

(25) zeigt, daß adiabatisches Verhalten an kleine Geschwindigkeiten bzw. große Energiedifferenzen geknüpft ist.

Ist $\frac{h}{|p_1 - p_2|} \sim a$, so besteht Chance für die Reaktion; wenn R_0 die Lage etwa der Mitte des Gebietes a angibt, so wird man πR_0^2 als obere Grenze für den Wirkungsquerschnitt abschätzen (siehe unten). Bei sehr scharfer Resonanz wird der entgegengesetzte Grenzfall $\frac{h}{|p_1 - p_2|} \gg a$ aktuell. Er ist wieder ungünstiger, weil dann der periodische Faktor degeneriert in den Sinus eines sehr kleinen Winkels.

Zur Orientierung geben wir die Funktion ω für einige einfache Fälle an:

a) Energieübertragung bei erlaubten Übergängen. Hier wollen wir, indem wir von der Richtungsabhängigkeit absehen, annehmen:

$$W_{12} = \frac{\mu \mu'}{R^3},$$

μ, μ' = Strahlungsdipole der betreffenden Übergänge,

$$W_{11} = W_{22} \begin{cases} \neq 0 \text{ nur für } R^3 < \dfrac{2 \mu \mu'}{E_2^\infty - E_1^\infty} \equiv R_0^3, \\ = 0 \text{ sonst.} \end{cases} \tag{26}$$

Man erhält:

$$\left.\begin{aligned} \omega &= \frac{1}{2} \operatorname{arc\,tg} \frac{2 \mu \mu'}{R^3 (E_1^\infty - E_2^\infty)} = -\frac{1}{2} \operatorname{arc\,tg} \left(\frac{R_0}{R}\right)^3, \\ \operatorname{grad} \omega &= \frac{3}{2} R_0^3 \cdot \frac{R^2}{R^6 + R_0^6}. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Man hat also größenordnungsmäßig

$$a = R_0 = \sqrt[3]{\frac{2\mu\mu'}{E_2^\infty - E_1^\infty}}.$$

Die Größe

$$\pi\left[\frac{2\mu\mu'}{E_2^\infty - E_1^\infty}\right]^{2/3} \tag{28}$$

ist als eine, wenn auch sehr grobe, obere Grenze für den Energieübertragungsquerschnitt anzusehen[1]). Für

$$\frac{h}{p_1 - p_2} \gtrless \left[\frac{2\mu\mu'}{E_2^\infty - E_1^\infty}\right]^{1/3} \tag{29}$$

ist eine erheblich schwächere Übertragung zu erwarten.

b) Wechselwirkung von K + Cl *und die Möglichkeit der Bildung der Ionenmolekel im Bindungsakt.* Eigentlich sollte man diese Reaktion im Dreierstoß behandeln. Aber wir können im folgenden auch an die Reaktion $K + Cl_2 = KCl + Cl$ denken, welche bimolekular verlaufen kann, oder aber an die Reaktion $K + Cl = K^+ + Cl^-$.

Wir haben zwei[2]) Energiekurven wesentlich zu unterscheiden, die zu K + Cl bzw. $K^+ + Cl^-$ gehören (bzw. zu K + Cl + Cl bzw. $K^+ + Cl^- + Cl$). Wir haben dann

$u_1(\xi)$ = Eigenfunktion von K + Cl ohne Wechselwirkung,
$u_2(\xi)$ = Eigenfunktion von $K^+ + Cl^-$ ohne Wechselwirkung,
$E_1^\infty = 0$,
$E_2^\infty = A = \frac{1}{2}$ Volt = Ionisierungsspannung von K — Elektronenaffinität von Cl,
$W_{11} = \alpha$ = Wechselwirkung der Atome K + Cl (+ Cl),
$W_{22} \approx -\frac{\varepsilon^2}{R} = -\frac{B}{R}$ = Wechselwirkung der Ionen $K^+ + Cl^-$ (+ Cl),
$W_{12} = \beta$ = Austauschintegral $= \int W u_1 u_2 d\xi$.

Mit wachsendem Abstand R verschwinden die Größen α und β exponentiell; wenn die Distanzen größer als atomare Dimensionen werden, sind α und β als sehr kleine Größen gegen A und B/R zu betrachten.

[1]) Siehe K. u. L. (26).

[2]) Der Fall ist insofern noch sehr idealisiert, als im allgemeinen mehr als eine Energiekurve dem Ionenpotential nahe kommt. Aber das ließe sich auch genauer diskutieren. Die Überlegungen, die sich im folgenden speziell auf den Grundzustand beziehen, gelten sogar a fortiori für die angeregten Zustände.

Wir erhalten, da beide Zustände von gleicher Symmetrie sind ($^1\Sigma$-Zustände), zwei Eigenwerte, die sich nicht schneiden, aber an der Stelle $R_0 = B/A = 29$ Å sehr nahe aneinander vorbeigehen (Fig. 1, oben):

$$E_{\frac{1}{2}} = \frac{A - B/R + \alpha}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{A - B/R - \alpha}{2}\right)^2 + \beta^2}, \tag{30}$$

weiterhin ist (wir vernachlässigen jetzt α gegen A):

$$\left.\begin{aligned} \omega &= \frac{1}{2} \operatorname{arc\,tg} \frac{2\beta}{A - B/R}, \\ -\operatorname{grad} \omega &= \frac{\beta B}{(A R - B)^2 + 4\beta^2 R^2}. \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

In Fig. 1 unten ist ω und $\partial\omega/\partial R$ aufgetragen, und zwar ist $\beta/A = {}^1/_{100}$ genommen, was den wirklichen Verhältnissen nicht im entferntesten entspricht. Man hätte größenordnungsmäßig

$$\beta/A \approx e^{-\frac{R_0}{a_0}} \approx e^{-\frac{29}{0{,}53}} = 10^{-24}$$

zu setzen; dem entspräche als Halbwertsbreite der Zacke $a = 2\frac{\beta}{A} R_0 = 6 \cdot 10^{-23}$ Å. In diesem kleinen Gebiet wächst plötzlich ω von Null auf $\pi/2$, und es verwandelt sich gemäß (11) der untere Zustand zwar stetig, aber sehr schnell aus einem Atompaar in ein Ionenpaar, der obere umgekehrt aus einem Ionenpaar in ein Atompaar. Da ω so außerordentlich plötzlich von Null auf $\pi/2$ ansteigt, so wird man mit fast erdrückender Gewißheit den nichtadiabatischen Prozeß erwarten, bei welchem Ionen in Ionen und Atome in Atome übergehen.

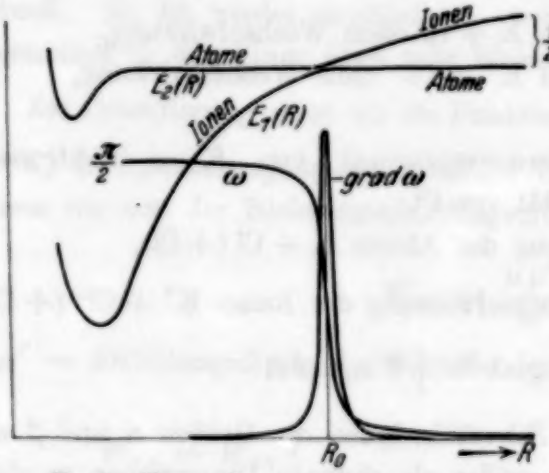


Fig. 1. Verwandlung von Ionen in Atome.

Allgemein kann man zeigen, daß Unstetigkeitsstellen von ω Unstetigkeiten von f und g nach sich ziehen, und zwar ergibt sich: Wenn ω um $\Delta\omega$ springt, springt

$$\left.\begin{aligned} f \text{ auf } f' &= f \cos \Delta\omega + g \sin \Delta\omega, \\ g \text{ auf } g' &= -f \sin \Delta\omega + g \cos \Delta\omega. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Diese Relationen besagen gerade, daß $\Psi = f\psi + g\varphi$ unter allen Umständen stetig ist. Sie folgen andererseits durch Grenzübergang zu unstetigem ω auch aus den Gleichungen (15) bzw. (22). Oft ist es bequem, die Verhältnisse wie in dem hier vorliegenden Falle in der Weise zu idealisieren, daß man ω durch eine unstetige abteilungsweise konstante Funktion ersetzt; grad ω hat dann die Eigenschaften einer Zackenfunktion.

Es ist erwünscht, noch die Bedingungen für das Eintreten des adiabatischen Prozesses anzugeben. Dabei ist zu beachten, daß im vorliegenden Falle die Impulsdifferenz im Nenner von (25) im Gebiet a sehr klein wird und wir dieselbe auch nicht größenordnungsmäßig etwa durch ihren Grenzwert im Unendlichen ersetzen dürfen. Wir werden die Werte für $R = R_0$ anzunehmen haben, dann erhalten wir aus (30) für die Bedingung (25):

$$\frac{h}{\sqrt{M^2 w^2 + 4 M\beta} - Mw} \ll a = 6 \cdot 10^{-31}\ \text{cm}.$$

Es existiert keine noch so langsame Geschwindigkeit, für welche diese Bedingung erfüllt ist. Nehmen wir selbst den extremsten Fall $w = 0$, so erhalten wir

$$\frac{h}{2\sqrt{M\beta}} \ll 6 \cdot 10^{-31};$$

das aber ist unmöglich, es sei denn, es wäre

$$M > \frac{h^2}{4\beta}\left(\frac{10^{31}}{6}\right)^2 \approx 10^{43}\ g.$$

Für ein Atom ein ungewöhnliches Gewicht. Jedenfalls kann man hieraus entnehmen, daß das Aufzeichnen von „adiabatischen" Zusammenhangsverhältnissen unter Umständen völlig gegenstandslos sein kann. Die Verhältnisse liegen weniger extrem, wenn (wie z. B. bei Cl + Cu) die Stelle $R_0 = B/A = 3{,}6$ Å in atomaren Distanzen liegt, weil dann β von der Größenordnung A wird. Hier hängt das Ergebnis bereits von der Geschwindigkeit ab. — Schließlich, wenn R_0 klein gegen atomare Distanzen wird (A groß gegen B, z. B. H + Cl), so ist die Extrapolation des Ionenpotentials auf so kleine Distanzen durch $-B/R$ nicht mehr zulässig, das Potential wächst wieder an, weil die Abstoßungskräfte kurzer Reichweite einsetzen. Die Kurven kommen sich gar nicht nahe. Man hat dann den anderen Grenzfall völlig adiabatischen Verhaltens. Die physikalische Diskussion dieser Dinge wurde schon früher[1]) ausführlich gegeben, so daß sich näheres Eingehen hier erübrigt.

[1]) F. London, ZS. f. Phys. **46**, 472, 1928.

c) Aktivierung gebundener Valenzen. Ähnlich wie der eben besprochene, wird der Fall der Wechselwirkung eines Atoms mit einem Molekül zu behandeln sein, dessen gebundene Valenzen erst durch die Wechselwirkung aktiviert werden. Z. B. $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$. Hier hat man wesentlich (d. h. wenn wir von den Π-Zuständen absehen) zwei Potentialkurven[1]) zu betrachten (siehe Fig. 2, oben). $E_1(R)$ entspricht der adiabatischen Wechselwirkung eines H_2-Moleküls mit dem Cl-Atom, bei welchem sich die Eigenfunktion von H_2 beim Überschreiten der Schwelle aus dem $^1\Sigma$-Grundzustand in einen $^3\Sigma$-Zustand verwandelt. (Das ganze System von drei Körpern bleibt dabei in einem Dublettzustand). $E_2(R)$ entspricht der umgekehrten Verwandlung, welche zwei Wasserstoffatome, im $^3\Sigma$-Zustand des kontinuierlichen Spektrums festgehalten gedacht, bei Annäherung eines dritten Atoms durchmachen. Der Minimalabstand der beiden Kurven hängt von der Richtung ab, in welcher das dritte Atom herangebracht wird. Er ist exakt Null, wenn Cl speziell auf der Mittelsenkrechten der Kernverbindung von H_2 herankommt (in der Figur punktiert). Die Schnelligkeit der Verwandlung (d. h. der Wert von $\partial\omega/\partial R$) der Eigenfunktion hängt ebenfalls von der Richtung ab, in welcher das dritte Atom herankommt; auf der Mittelsenkrechten (Fig. 2 unten punktiert), ist $\omega = 0$, sofern R außerhalb des Schnittpunkts liegt; es springt plötzlich im Schnittpunkt von Null auf $\pi/2$ und bleibt dann wieder konstant. Auch in der Nähe der Mittelsenkrechten ist die Variabilität von ω auf eine kurze Strecke beschränkt und dortselbst sehr steil. Wir haben daher mit erheblicher Wahrscheinlichkeit damit zu rechnen, daß bei Stößen in dieser Richtung der Prozeß nicht adiabatisch über die Schwelle hinwegführt, sondern in den oberen Potentialzweig, welcher Abstoßung für die zwei jeweils nächsten Partner bedeutet, also völlige Dissoziation in $H + H + Cl$.

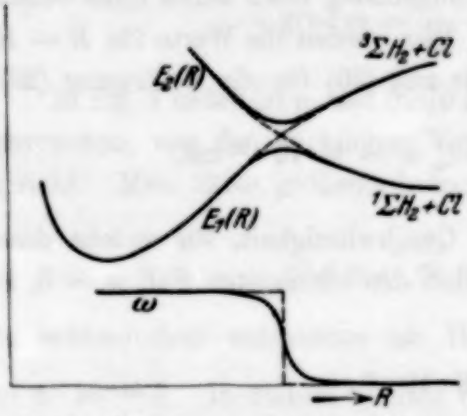


Fig. 2. Aktivierung gebundener Valenzen.

Denkt man sich die beiden Valenzelektronen von H_2 in einem einzigen Atom vereint, so hat man den Fall, der z. B. bei der Wechselwirkung von $Ca + H$ vorliegt. $E_1(R)$ entspricht dem ^1S-Grundzustand des Ca, welcher keine freie Valenz in unserem Sinne aufweist, $E_2(R)$ dem

[1]) Siehe F. London, Sommerfeld-Festschrift, S. 104. Leipzig 1928.

^3P-Zustand, der zweiwertig ist. Der untere Zustand dürfte auf große Distanzen abstoßen, und erst nach Überwindung einer Schwelle dürfte Anziehung eintreten. Das Eintreten der Anziehung kann man als eine „innere Aktivierung" der Ca-Valenzelektronen bezeichnen, die Eigenfunktion des Atoms besteht in diesem Falle aus einer Superposition des ^1S- und des ^3P-Zustandes[1]). Dies erläutert das Vorhandensein der verhältnismäßig starken Bindung in den Erdalkalihydriden und -Halogeniden, wie sie von Sponer[2]) kürzlich aufgefunden wurde. Ob aber im Dreierstoß der Prozeß wirklich adiabatisch vor sich geht, das hängt davon ab, ob die Stoßdauer die innere Umwandlung der Konfiguration überdauert. *Hier* dürfte im allgemeinen der adiabatische Fall vorliegen; denn man überzeugt sich, daß bei der Annäherung des H-Atoms der ^3P-Zustand des Ca stets gerade in derjenigen Orientierung angeregt wird (nämlich σ), welcher beim H_2-Molekül eine Annäherung in der Richtung der Kernverbindung entsprechen würde. Dieser aber ist praktisch stets mit adiabatischem Reaktionsverlauf und minimaler Aktivierungsenergie verbunden.

Wir werden uns mit derartigen qualitativen Diskussionen, welche zwar für viele praktische Anwendungen nützlich sein mögen, nicht begnügen und geben deshalb im folgenden eine allgemeine Methode zur vollständigen Behandlung derartiger Probleme.

§ 5. Berechnung des Wirkungsquerschnitts. Wir befriedigen das Simultansystem (22)

$$\begin{aligned} \Delta f + \eta_1 f &= [\Omega g], \\ \Delta g + \eta_2 g &= -[\Omega f] \end{aligned}$$

ähnlich wie in der Bornschen Stoßtheorie durch einen Ansatz

$$\left.\begin{aligned} f &= f_0 + f_2 + f_4 + \cdots \\ g &= g_1 + g_3 + g_5 + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Hierbei betrachten wir $[\Omega f_\varkappa]$ als von der Größenordnung $\eta \cdot g_{\varkappa+1}$ usw. Dann zerfällt (22) in die sukzessiven Näherungsgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \Delta f_0 + \eta_1 f_0 &= 0, \\ \Delta g_1 + \eta_2 g_1 &= -[\Omega f_0], \\ \Delta f_2 + \eta_1 f_2 &= [\Omega g_1], \\ \Delta g_3 + \eta_2 g_3 &= -[\Omega f_2], \\ &\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Die Auflösung dieser Gleichungen ist erheblich komplizierter als in der Bornschen Theorie; das ist zu erwarten gewesen, denn dafür enthält bereits

[1]) Vgl. hierzu auch F. Hund, ZS. f. Phys. **73**, 1, 1931.

[2]) H. Sponer, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 425, 1931; Leipziger Vorträge 1931, S. 126.

die erste Näherung von (34) im wesentlichen die uns hier interessierenden Vorgänge, welche im Bornschen bzw. Diracschen Verfahren erst in höheren Näherungen zutage treten würden und dort dafür nicht so unmittelbar aus den Gleichungen abgelesen werden können.

Die Hauptunbequemlichkeit ist, daß laut Definition (12), (13), (18) Ω eine sehr komplizierte gebrochene rationale Funktion der Richtungskosinus ist, deren explizite Behandlung mir sehr langwierig erscheint. Obwohl es grundsätzlich keine Schwierigkeiten machen würde, in den folgenden allgemeinen Entwicklungen überall die Richtungsabhängigkeit mitzuführen, erscheint es uns unnütz, eine größere Allgemeinheit anzuschreiben, als wir wirklich verwerten; wir werden uns hier zunächst auf den Fall beschränken, daß ω und damit Ω nur von der Distanz R, nicht von der Orientierung der Atome abhängt. Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit, insbesondere ihrer Temperaturabhängigkeit, wird man auf solche Details verzichten dürfen. Die feineren Fragen, wie Richtungsverteilung des Reaktionsprodukts, Drehimpulsaustausch, Depolarisation usw. können natürlich erst bei Verwendung richtungsabhängiger Potentiale ihre endgültige Beantwortung finden.

Wir entwickeln f_0 nach Legendreschen Polynomen P_l in der Form:

$$f_0 = \frac{1}{R} \sum_{l=0}^{\infty} a_l P_l(\cos\Theta)\, \chi_l(R), \tag{35}$$

dann erhält man aus (34_1) für χ_l die Differentialgleichung

$$\frac{d^2 \chi_l}{d R^2} + \left[\eta_1 - \frac{l(l+1)}{R^2}\right] \chi_l = 0. \tag{36}$$

Laut Definition (19), (22) ist

$$\lim_{R \to \infty} \eta_1 = (E - E_1^{\infty}) \frac{8 \pi^2 M}{h^2} = \left(\frac{2 \pi M w_1}{h}\right)^2 = \lambda^2,$$

und zwar setzen wir voraus, daß $\lim_{R \to \infty} R^2 (\lambda^2 - \eta_1) = 0$. Dann geht Gleichung (36) für große R in die der Besselschen oder Hankelschen Funktionen $H^{(1)}_{l+1/2}(\lambda R)$ und $H^{(2)}_{l+1/2}(\lambda R)$ über. Wie jene hat (36) zwei Lösungen $\chi_l^{(1)}$ und $\chi_l^{(2)}$, welche ein- bzw. auslaufenden Wellen entsprechen, und zwar können wir

$$\chi_l^{(2)} = \chi_l^{(1)*} \tag{37a}$$

setzen; wir normieren $\chi_l^{(1)}$ und $\chi_l^{(2)}$ durch die Bedingung

$$\chi_l^{(1)} \frac{d \chi_l^{(2)}}{d R} - \frac{d \chi_l^{(1)}}{d R} \chi_l^{(2)} = 2 i, \tag{37b}$$

[wegen (36) identisch für alle R], sowie

$$\chi_l^{(1)}(0) - \chi_l^{(2)}(0) = 0. \tag{37c}$$

Der Zusammenhang mit den Hankelschen Funktionen für große R lautet dann

$$\left.\begin{aligned} \sqrt{\frac{2}{\pi R}}\chi_l^{(1)}(R) &= e^{-i\alpha_l} H_{l+1/2}^{(1)}(\lambda R), \\ \sqrt{\frac{2}{\pi R}}\chi_l^{(2)}(R) &= e^{-i\alpha_l} H_{l+1/2}^{(2)}(\lambda R). \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

Die Phasenkonstanten α_l brauchen wir nicht explizite zu kennen, da sie im Resultat wieder herausfallen werden. Sie sind für die Winkelverteilung der *elastischen* Streuung maßgebend (vgl. (43)).

Als *Randbedingungen* (vgl. § 3) sind zu stellen:

I. f_0 überall regulär, insbesondere für $R = 0$, d. h. $\chi_l(0) = 0$.

II. Für große R sei

$$f_0 \to \sqrt{N_1}\, e^{i\lambda R\cos\Theta} + \frac{1}{R} e^{i\lambda R} F(\Theta), \tag{39}$$

nämlich eine ebene einfallende Welle von der Konzentration N_1 + einer auslaufenden Kugelwelle (elastische Streuung) von noch unbekannter Richtungsverteilung $|F(\Theta)|^2$.

Wir erfüllen I, indem wir in der Entwicklung (35) unter Verwendung von (37c) setzen:

$$\left.\begin{aligned} \chi_l &= \chi_l^{(1)} - \chi_l^{(2)} \equiv \chi_l^{(0)} \\ f_0 &= \frac{1}{R}\sum a_l P_l \chi_l^{(0)}. \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

Um II zu genügen, bedienen wir uns der bekannten Darstellung einer ebenen Welle in Bessel- und Kugelfunktionen:

$$e^{i\lambda R\cos\Theta} = \sqrt{\frac{\pi}{2\lambda R}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} i^l \left(H_{l+1/2}^{(1)}(\lambda R) + H_{l+1/2}^{(2)}(\lambda R)\right) P_l(\cos\Theta). \tag{41}$$

Mit Hilfe des asymptotischen Zusammenhangs (38) für große R können wir durch Vergleich der Koeffizienten von $H_{l+1/2}^{(1)}$ bzw. $\chi_l^{(1)}$ in (40) und (41) die a_l bestimmen:

$$a_l = \sqrt{\frac{N_1}{\lambda}}\, \frac{2l+1}{2}\, i^l e^{i\alpha_l}. \tag{42}$$

Die Koeffizienten von $\chi_l^{(2)}$ bzw. $H_{l+1/2}^{(2)}$ können nach (42) nicht übereinstimmen, und sie sollen es auch auf Grund der Randbedingung (39) nicht:

was nicht zur Konstruktion der ebenen Welle benötigt wird, ist zur gestreuten Kugelwelle zu zählen. Wir können, um das zu verdeutlichen, f_0 die Form geben:

$$f_0 = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{N_1}{\lambda}}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{2l+1}{2}\,i^l\,(e^{i\alpha_l}\chi_l^{(1)} + e^{-i\alpha_l}\chi_l^{(2)})\,P_l(\cos\Theta)$$
$$-\frac{1}{R}\sqrt{\frac{N_1}{\lambda}}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{2l+1}{2}\,i^l\,(e^{i\alpha_l} + e^{-i\alpha_l})\,\chi_l^{(2)}\cdot P_l(\cos\Theta). \quad (43)$$

Der erste Bestandteil liefert asymptotisch die ebene einfallende Welle, der zweite die auslaufende Kugelwelle. Somit ist durch (42) tatsächlich allen Randbedingungen Genüge getan.

Wir bestimmen jetzt g_1. Ähnlich wie für f_0 machen wir den Ansatz:

$$g_1 = \frac{1}{R}\sum_{l=0}^{\infty}\sigma_l(R)\,P_l(\cos\Theta). \quad (44)$$

Dies in (34_2) eingesetzt, liefert für σ_l folgende inhomogene Gleichung:

$$\frac{d^2\sigma_l}{dR^2} + \left[\eta_2 - \frac{l(l+1)}{R^2}\right]\sigma_l = -a_l R\cdot\left[\Omega, \frac{\chi_l^{(0)}}{R}\right]. \quad (45)$$

Gesucht sind Lösungen σ_l, die im Nullpunkt verschwinden und im Unendlichen auslaufende Wellen darstellen, also mit den *Randbedingungen*:

$$\sigma_l(0) = 0 \quad \text{und} \quad \lim_{R\to\infty}\left(\frac{\partial\sigma_l}{\partial R} - i\mu\sigma_l\right) = 0 \quad (46)$$

mit

$$\mu^2 = \lim_{R\to\infty}\eta_2 \equiv (E - E_2^\infty)\frac{8\pi^2 M}{h^2} \equiv \left(\frac{2\pi M w_2}{h}\right)^2.$$

Dazu betrachten wir die zu (45) zugeordnete homogene Gleichung:

$$\frac{d^2\zeta_l}{dR^2} + \left[\eta_2 - \frac{l(l+1)}{R^2}\right]\zeta_l = 0. \quad (47)$$

Die beiden Lösungen $\zeta_l^{(1)}$ und $\zeta_l^{(2)}$ dieser Gleichung seien, ebenso wie früher die $\chi_l^{(\sigma)}$, normiert:

$$\left.\begin{aligned} \zeta_l^{(2)} &= \zeta_l^{(1)*}, \\ \zeta_l^{(1)}\frac{d\zeta_l^{(2)}}{dR} - \frac{d\zeta_l^{(1)}}{dR}\zeta_l^{(2)} &= 2i, \\ \zeta_l^{(1)}(0) - \zeta_l^{(2)}(0) &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (48)$$

Speziell die Lösungen:

$$\zeta_l^{(0)} = \zeta_l^{(1)} - \zeta_l^{(2)} \quad \text{bzw.} \quad \zeta_l^{(2)}$$

sind diejenigen, welche die Randbedingungen (46) *einzeln* befriedigen. Aus ihnen setzt man in bekannter Weise die Greensche Funktion $G_l(R, R')$ des Problems zusammen auf Grund der Forderungen:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial^2 G_l(R,R')}{\partial R^2} + \left[\eta_3 - \frac{l(l+1)}{R^2}\right] G_l(R,R') = 0 \quad \text{für } R \neq R', \\ &\lim_{\varepsilon \to 0}\left[\left(\frac{\partial G_l}{\partial R}\right)_{R=R'+\varepsilon} - \left(\frac{\partial G_l}{\partial R}\right)_{R=R'-\varepsilon}\right] = 1, \\ &G_l(0,R') = 0, \lim_{R\to\infty}\left[\frac{\partial G_l}{\partial R} + i\mu G_l\right] = 0. \end{aligned}\right\} \quad (49)$$

Man erhält

$$G_l(R,R') = \begin{cases} \dfrac{1}{2i}\zeta_l^{(0)}(R')\,\zeta_l^{(2)}(R) & \text{für } R' \leqslant R, \\ \dfrac{1}{2i}\zeta_l^{(0)}(R)\,\zeta_l^{(2)}(R') & \text{für } R \leqslant R'. \end{cases} \quad (50\,a)$$

Mit dieser Greenschen Funktion als Integralkern stellt sich die Lösung von (45) folgendermaßen dar:

$$\sigma_l(R) = -\int_0^\infty G_l(R,R')\,R'\left[\Omega\frac{a_l\chi_l^{(0)}(R')}{R'}\right]dR'. \quad (51_1)$$

Setzt man weiterhin

$$\left.\begin{aligned} f_{2p} &= \frac{1}{R}\sum_l \sigma_l^{(2p)}(R)\,P_l(\cos\Theta), \\ g_{2p+1} &= \frac{1}{R}\sum_l \sigma_l^{(2p+1)}(R)\,P_l(\cos\Theta), \end{aligned}\right\}$$

also speziell:

$$\sigma_l^{(0)} \equiv a_l\chi_l^{(0)},$$
$$\sigma_l^{(1)} \equiv \sigma_l,$$

so erhält man allgemein:

$$\left.\begin{aligned} \sigma_l^{(2p+1)} &= -\int_0^\infty G(R,R')\,R'\left[\Omega,\frac{\sigma_l^{(2p)}(R')}{R'}\right]dR', \\ \sigma_l^{(2p)} &= \int_0^\infty \Gamma(R,R')\,R'\left[\Omega,\frac{\sigma_l^{(2p-1)}(R')}{R'}\right]dR' \end{aligned}\right\} \quad (51)$$

mit

$$\Gamma_l(R,R') = \begin{cases} \dfrac{1}{2i}\chi_l^{(0)}(R')\,\chi_l^{(2)}(R) & R' \leqslant R, \\ \dfrac{1}{2i}\chi_l^{(0)}(R)\,\chi_l^{(2)}(R') & R \leqslant R'. \end{cases} \quad (50\,b)$$

Bezüglich der Konvergenz des Verfahrens kann man sich auf ähnliche Schlußweisen berufen wie in der gewöhnlichen Stoßtheorie (s. z. B. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, 2. Aufl. 1931, S. 63) und zeigen, daß sich die Entwicklung (33) durch eine geometrische Reihe majorisieren läßt, falls:

$$\int_0^\infty \omega \, d\,R < \frac{\sqrt{\lambda\mu}}{\lambda^2 - \mu^2},$$

oder falls

$$\frac{1}{2}\int_0^\infty \left|\frac{\partial^2 \omega}{\partial R^2}\right| d\,R \equiv \text{Gesamtvariation von } \left|\frac{\partial \omega}{\partial R}\right| < \frac{1}{2}\,\frac{\lambda^2 - \mu^2}{\lambda^2 + \mu^2}\sqrt{\lambda\mu}.$$

Jede dieser beiden Bedingungen ist bereits *einzeln* hinreichend. Sie beziehen sich auf verschiedene Fälle: Die erste verlangt hinlänglich hohe Geschwindigkeiten, die zweite hinlänglich langsame. Wahrscheinlich ist das Verfahren weitgehend auch in dem Zwischengebiet konvergent. Praktisch wird man sich, wie gewöhnlich in solchen Fällen, sogar auf die erste Näherung (51_1) beschränken können.

Die Integration in (51_1) erstreckt sich, da Ω mit wachsendem R schnell verschwindet, auf ein relativ begrenztes Gebiet von R'. Uns interessiert σ_l auf viel größere Distanzen von R, wir können uns demzufolge auf den Fall $R > R'$ für die Greensche Funktion (50a) beschränken und dennoch formell bis ∞ weiter integrieren. Man erhält so für große (R):

$$\begin{aligned}\sigma_l(R) &= -\,a_l \cdot \zeta_l^{(2)}(R) \int_0^\infty \frac{1}{2i} \cdot \zeta_0^{(0)}(R')\, R' \left[\Omega, \frac{\chi_l^{(0)}(R')}{R'}\right] d\,R' \\ &= i\,a_l \zeta_l^{(2)}(R) \int_0^\infty \frac{1}{2}\,\frac{\partial \omega}{\partial R}\left\{\zeta_l^{(0)}\,\frac{d\,\chi^{(0)}}{d\,R} - \frac{d\,\zeta_l^{(0)}}{d\,R}\,\chi_l^{(0)}\right\} d\,R \\ &= i\,a_l \zeta_l^{(2)} \cdot B_l. \end{aligned} \tag{52}$$

Hierbei wurde Gebrauch gemacht von der unmittelbar aus (18) folgenden Identität:

$$\int_0^\infty R\,u\left[\Omega\,\frac{v}{R}\right] d\,R \equiv \int_0^\infty \frac{\partial \omega}{\partial R}\left(u\,\frac{\partial v}{\partial R} - \frac{\partial u}{\partial R}\,v\right) d\,R.$$

Für g_1 erhalten wir somit (für genügend großes R):

$$g_1 = \frac{i}{R}\sum_{l=0}^{\infty} a_l B_l \zeta_l^{(2)}(R)\, P_l(\cos\Theta). \tag{53}$$

Die *Anzahl z der im ganzen Raume pro Zeiteinheit stattfindenden Umsetzungen* $1 \to 2$ bestimmen wir durch Berechnung der Normalkomponente des Stromes, der durch die Oberfläche einer großen Kugel strömt:

$$z = \int \mathfrak{S}_n \, do = \frac{h}{4\pi i M} \int \left(g_1^* \frac{\partial g_1}{\partial R} - \frac{\partial g_1^*}{\partial R} g_1 \right) R^2 \sin\Theta \, d\Theta \, d\Phi$$

$$= \frac{h}{2\pi M} \sum_l 2\pi \cdot \frac{2}{2l+1} |a_l|^2 |B_l|^2$$

$$= \frac{h N_1}{M \lambda} \sum \frac{2l+1}{2} |B_l|^2. \tag{54}$$

Letzteres wegen (42).

Für den *Wirkungsquerschnitt* $q\,(1 \to 2) = z/N_1 w_1$ erhält man wegen $w_1 = \lambda h / 2\pi M$ schließlich:

$$q\,(1 \to 2) = \frac{2\pi}{\lambda^2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} |B_l|^2$$

$$= \frac{h^2}{2\pi M^2 w_1^2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} |B_l|^2. \tag{55}$$

Hierin ist

$$B_l = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{\partial \omega}{\partial R} \left\{ \zeta_l^{(0)} \frac{d \chi_l^{(0)}}{d R} - \frac{d \zeta_l^{(0)}}{d R} \chi_l^{(0)} \right\} d R. \tag{55a}$$

Integriert man B_l partiell, so kann man unter Verwendung von (36) und (47) hierfür auch schreiben:

$$B_l = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} \omega \, (\eta_1 - \eta_2) \, \zeta_l^0 \, \chi_l^0 \, d R$$

$$= \frac{2\pi^2 M}{h^2} \int_0^{\infty} \omega \, (E_1(R) - E_2(R)) \chi_l^0 \, \zeta_l^0 \, d R.$$

$|B_l|$ ist im Anfangs- und Endzustand nämlich in χ und ζ symmetrisch, nicht jedoch $q\,(1 \to 2)$ wegen des Faktors $1/\lambda^2$ bzw. $1/w_1^2$ rechter Hand. Aber $w_1^2 q\,(1 \to 2)$ ist im Anfangs- und Endzustand ersichtlich symmetrisch. Wir erhalten somit:

$$w_1^2 \cdot q\,(1 \to 2) = w_2^2 \cdot q\,(2 \to 1), \tag{56}$$

eine Relation, welche von Klein und Rosseland[1]) aus allgemeinen Gleichgewichtsbetrachtungen bei Stößen zweiter Art gefolgert wurde und die

[1]) O. Klein u. S. Rosseland, ZS. f. Phys. 4, 46, 1921.

natürlich erfüllt sein muß, wenn unsere Rechnungen und die hierbei erforderlichen Vernachlässigungen physikalisch sinnvoll sein sollen.

§ 6. Der Fall scharfer Resonanz. Der Fall scharfer Resonanz $E_1^\infty = E_2^\infty$ liegt praktisch nur bei gleichartigen Atomen vor, und es ist dann zugleich $W_{11} = W_{22}$. Er beansprucht eine besondere Behandlung, weil hier $\omega = \pi/4$ wird, unabhängig von R [siehe (12)], und infolgedessen sind unsere früheren Betrachtungen und Formeln nicht ohne weiteres anwendbar. An Stelle von (11) erhalten wir für alle R

$$\left.\begin{aligned} \psi &= \frac{1}{\sqrt{2}}(u_1 + u_2), \\ \varphi &= \frac{1}{\sqrt{2}}(u_1 - u_2). \end{aligned}\right\} \tag{57}$$

Außerdem aber verlangt die physikalische Fragestellung grundsätzlich *andere Randbedingungen*: Wir gehen nicht von einem Anfangszustand ψ aus, sondern von u_1, und wir fragen nach der Wahrscheinlichkeit einer Verwandlung in u_2. Beides, sowohl u_1 wie u_2, sind Zustände, die auch für noch so große Atomabstände nicht exakt stationär sind. Aber sie entsprechen stationären Zuständen der isolierten Atome. Wir sehen uns daher veranlaßt, im folgenden den Fall scharfer Resonanz mit diesen Randbedingungen nochmals von Grund auf zu behandeln. Dieselben entsprechen hier durchaus dem Ansatz (3) der üblichen Stoßtheorie, und infolgedessen sind hier die Resultate beider Theorien äquivalent.

Wir benutzen wieder den Ansatz (5), geben ihm aber wegen (57) sogleich die Form:

$$\Psi = (f + g)\, u_1 + (f - g)\, u_2. \tag{58}$$

Die Differentialgleichungen (22) lauten wegen $\partial\omega/\partial R = 0$ einfach:

$$\left.\begin{aligned} \Delta f + \eta_1 f &= 0, \\ \Delta g + \eta_2 g &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{59}$$

Sie enthalten jetzt gar keine Kopplung mehr. Dieselbe wird erst durch die *Randbedingungen* bewirkt, welche nunmehr lauten:

I. $(f + g) \to \sqrt{N_1}\, e^{i\lambda R\cos\vartheta} + \dfrac{e^{i\lambda R}}{R} F(\vartheta)$ (einfallende Welle + auslaufende Kugelwelle).

II. $(f - g) \to$ auslaufende Kugelwelle.

III. $(f + g)$ und $(f - g)$ überall und insbesondere für $R = 0$ regulär.

Wir entwickeln f und g wieder nach Kugelfunktionen:

$$\left.\begin{aligned} f &= \frac{1}{R}\sum_l a_l \chi_l(R)\, P_l(\cos\Theta), \\ g &= \frac{1}{R}\sum_l b_l \zeta_l(R)\, P_l(\cos\Theta). \end{aligned}\right\} \tag{60}$$

Für die Abhängigkeit von R finden wir wieder dieselben Lösungen $\chi_l^{(i)}$ und $\zeta_l^{(i)}$ wie oben, da wir in (59) dieselben homogenen Gleichungen erhalten wie früher. Wir normieren die Lösungen wieder in derselben Weise wie früher (37), (48). Eine Besonderheit der scharfen Resonanz ist, daß die $\chi_l^{(i)}$ und $\zeta_l^{(i)}$ jetzt für große R *derselben* Besselschen Differentialgleichungen genügen. Bei unserer Normierung können wir sie daher bis auf Phasenfaktoren einander und denselben Hankelschen Funktionen für große R gleichsetzen:

$$\left.\begin{aligned} e^{i\alpha_l}\chi_l^{(1)} &= e^{i\beta_l}\zeta_l^{(1)} = \sqrt{\frac{\pi R}{2}}\, H_{l+1/2}^{(1)}(\lambda R), \\ e^{-i\alpha_l}\chi_l^{(2)} &= e^{-i\beta_l}\zeta_l^{(2)} = \sqrt{\frac{\pi R}{2}}\, H_{l+1/2}^{(2)}(\lambda R). \end{aligned}\right\} \tag{61}$$

Die Forderung, daß $f+g$ sowie $f-g$ überall und insbesondere im Nullpunkt regulär sein sollen, verlangt, daß in (60) zu setzen ist:

$$\chi_l = \chi_l^{(0)} \equiv \chi_l^{(1)} - \chi_l^{(2)}.$$
$$\zeta_l = \zeta_l^{(0)} \equiv \zeta_l^{(1)} - \zeta_l^{(2)}.$$

Durch Koeffizientenvergleich mit der asymptotischen Darstellung der einfallenden ebenen Welle durch Hankelsche Funktionen liefert Randbedingung I für

$$f+g = \frac{1}{R}\sum_l [a_l(\chi_l^{(1)} - \chi_l^{(2)}) + b_l(\zeta_l^{(1)} - \zeta_l^{(2)})]$$

die Relationen

$$a_l e^{-i\alpha_l} + b_l e^{-i\beta_l} = \sqrt{\frac{N_1}{\lambda}}\,\frac{2l+1}{2}\, i^l.$$

Damit andererseits

$$f-g = \frac{1}{R}\sum_l [a_l(\chi_l^{(1)} - \chi_l^{(2)}) - b_l(\zeta_l^{(1)} - \zeta_l^{(2)})]$$

die Randbedingung II erfüllt (asymptotisch nur auslaufende Kugelwellen), ist zu verlangen:

$$a_l e^{-i\alpha_l} - b_l e^{-i\beta_l} = 0.$$

Man erhält somit

$$a_l e^{-i\alpha_l} = b_l e^{-i\beta_l} = \sqrt{\frac{N_1}{\lambda}}\,\frac{1}{4}\,(2l+1)\, i^l. \tag{62}$$

Dann enthält $f-g$ für große R nur eine auslaufende Welle:

$$f-g \to \frac{1}{R}\sqrt{\frac{N_1}{\lambda}}\,\frac{1}{4}\sum(2l+1)\,i^l\left[e^{i\beta_l}\zeta_l^{(2)}-e^{i\alpha_l}\chi_l^{(2)}\right]P_l$$

oder wegen (61):

$$f-g \to \frac{i}{R}\sqrt{\frac{N_1}{\lambda}}\sum\frac{2l+1}{2}\,i^l\chi_l^{(2)}\,P_l\,e^{i\beta_l}\sin(\beta_l-\alpha_l). \tag{63}$$

Den *Querschnitt für die Reaktion* berechnen wir wie früher:

$$q=\frac{1}{N_1 w_1}\cdot\frac{h}{4\pi i M}\int\!\!\int\left[(f^*-g^*)\frac{\partial(f-g)}{\partial R}-\frac{\partial(f^*-g^*)}{\partial R}(f-g)\right]do$$

$$=\frac{1}{2i\lambda^2}\,2\pi\sum_{l=0}\frac{(2l+1)}{2}\left(\chi_l^{(2)*}\frac{d\chi_l^{(2)}}{dR}-\frac{d\chi_l^{(2)*}}{dR}\chi_l^{(2)}\right)\sin^2(\alpha_l-\beta_l).$$

Wegen $\chi_l^{(2)*}=\chi_l^{(1)}$ und (37b) erhält man schließlich

$$q=\frac{2\pi}{\lambda^2}\sum\frac{2l+1}{2}\sin^2(\alpha_l-\beta_l). \tag{64}$$

Würde man, wie es durch den Ansatz (58) und die Randbedingungen I und II vielleicht nahegelegt ist, die Koeffizienten von u_1 und u_2 unmittelbar durch Differentialgleichungen bestimmen wollen, so würde man von (59) wieder zu einem System gekoppelter Simultangleichungen gelangt sein:

$$\left.\begin{aligned}\Delta(f+g)+\frac{8\pi^2M}{h^2}\left[(E+W_{11})(f+g)+W_{12}(f-g)\right]&=0,\\ \Delta(f-g)+\frac{8\pi^2M}{h^2}\left[(E+W_{22})(f-g)+W_{12}(f+g)\right]&=0.\end{aligned}\right\} \tag{65}$$

Es ist dasjenige Simultansystem, welches in den bisherigen Ansätzen stets auch im Falle unscharfer Resonanz zugrunde gelegt wurde.

Es wäre noch hervorzuheben, daß wir es im Falle scharfer Resonanz mit einer *strengen* Lösung von (22) zu tun haben im Gegensatz zu den früheren Lösungen f_0 und g_1 von (34). Besäßen wir die strengen Lösungen auch im Falle unscharfer Resonanz, so hätten wir das Ergebnis (64) auch durch Grenzübergang aus (55) erhalten müssen. Denn der Übergang zu immer schärferer Resonanz bedeutet für ω in der Grenze einen *Phasensprung von Null auf $\pi/4$ im Unendlichen*. Er *bewirkt* sozusagen automatisch auf Grund der Relationen (32) das *Eintreten der anderen Randbedingungen*. Speziell für unstetiges ω erfolgt die Konvergenz der Entwicklung (33) jedoch sehr langsam. Macht man trotzdem formal den Grenzübergang, so gewinnt man eine gewisse Kontrolle für die Brauchbarkeit der Formeln in diesem Gebiet. Man erhält:

$$\lim_{\Delta\to 0}B_l=\frac{\pi}{2}\sin(\alpha_l-\beta_l)\quad\text{anstatt}\quad\sin(\alpha_l-\beta_l).$$

§ 7. Einiges zur numerischen und physikalischen Auswertung. Man kann sich den Inhalt der Formeln (55) und (64) folgendermaßen etwas näher veranschaulichen: Die Zerlegung des Gesamteffekts des einfallenden parallelen Atomstromes in eine Summe von Gliedern, welche nach der „Drehimpulsquantenzahl" l fortschreitet, läßt sich interpretieren als eine Aufteilung des ganzen Strahles in Teilstrahlen, welche die einzelnen Passagen der Atome hinsichtlich ihrer *Minimalabstände* r_l zusammenfassen. $r_l = \frac{l}{\lambda} = \frac{l\,h}{2\pi M w_1}$ ist diejenige Distanz, bis auf welche nach der klassischen Mechanik zwei Systeme von der Relativgeschwindigkeit $w_1 = \frac{\lambda h}{2\pi M}$ und dem gegenseitigen Impulsmoment $\frac{l\,h}{2\pi}$ sich nahekommen können, falls zwischen ihnen keine Kräfte wirken. Und Entsprechendes gilt näherungsweise in der Quantenmechanik: Die Funktion $\chi_l^{(0)}$, im kräftefreien Fall die Besselsche Funktion $J_{l+1/2}(\lambda R)$, wird für $R < l/\lambda$ sehr schnell außerordentlich klein.

Die Zahl p_l der Passagen im Minimalabstand r_l bis r_{l+1} beträgt für den von uns stets betrachteten Atomstrom von der konstanten Geschwindigkeit w_1 und der Konzentration N_1:

$$p_l = N_1 w_1 \pi (r_{l+1}^2 - r_l^2) = N_1 \frac{\lambda h}{2M}\left(\frac{(l+1)^2}{\lambda^2} - \frac{\lambda^2}{\lambda^2}\right) = N_1 \frac{h}{M\lambda}\,\frac{2l+1}{2}. \tag{66}$$

Der Anzahl z der im ganzen Raume pro Zeiteinheit stattfindenden Umsetzungen (54) können wir dann folgende Form geben:

$$z = \sum_l p_l |B_l|^2, \tag{67}$$

und im Falle scharfer Resonanz hat man nach (64)

$$z = \sum_l p_l \sin^2(\alpha_l - \beta_l). \tag{67a}$$

$|B_l|^2$ bzw. $\sin^2(\alpha_l - \beta_l)$ ist demnach als *Reaktionswahrscheinlichkeit* für eine Passage im Minimalabstand r_l zu bezeichnen.

Zur numerischen Auswertung von Reaktionsgeschwindigkeiten bedarf es also der Berechnung der Größen B_l, und hierzu wiederum der Kenntnis der Funktionen $\chi_l^{(0)}$ und $\zeta_l^{(0)}$, sowie der von $\partial\omega/\partial R$. Über $\partial\omega/\partial R$ haben wir bereits in § 4 gesprochen. Für kleine und für große Abstände ist $\left|\frac{\partial\omega}{\partial R}\right| \ll 1$ und nur merklich von Null verschieden, wenn

$$W_{12} \sim E_1^\infty - E_2^\infty + W_{11} - W_{22}.$$

Wenn $E_1^\infty - E_2^\infty$ von der Größenordnung einiger Millivolt ist, liegt dieses Gebiet in so großem Abstande — wir nennen ihn wieder R_0 —, in welchem

η_1 und η_2 noch relativ wenig von ihren asymptotischen Werten λ^2 und μ^2 abweichen. Wir können in diesem Falle die $\chi_l^{(0)}$ bzw. $\zeta_l^{(0)}$ nach (38) durch die Besselschen Funktionen $J_{l+1/2}(\lambda R)$ bzw. $J_{l+1/2}(\mu R)$ näherungsweise darstellen. Man erhält dann, wenn man in bekannter Weise die Ableitung der Besselschen Funktionen mit Hilfe der Funktionen von nächsthöherem Index ausdrückt:

$$B_l = \pi \int_0^\infty \frac{\partial \omega}{\partial R} \left\{ \mu J_{l+1/2}(\lambda R) J_{l+3/2}(\mu R) - \lambda J_{l+1/2}(\mu R) J_{l+3/2}(\lambda R) \right\} R\, dR. \quad (68)$$

Sei etwa $\lambda < \mu$. Für kleine Werte von l, nämlich $l < R_0 \lambda$ können wir beide Besselschen Funktionen in der Gegend R_0 durch ihren asymptotischen Wert ersetzen:

$$J_{l+1/2}(\varrho) \to \sqrt{\frac{2}{\pi \varrho}} \sin\left(\varrho - \frac{l\pi}{2}\right).$$

Die B_l für $l \ll R_0 \lambda$ werden infolgedessen praktisch von l unabhängig:

$$B_l = B_0 = \int_0^\infty \frac{\partial \omega}{\partial R} \frac{1}{\sqrt{\lambda \mu}} \left[(\mu + \lambda) \sin(\lambda - \mu) R + (\mu - \lambda) \sin(\lambda + \mu) R \right] dR \quad (\text{für } l \ll \lambda R_0). \quad (69)$$

Für $l > R_0 \lambda$ wird $J_{l+1/2}(\lambda R_0)$ außerordentlich klein. Wir machen keinen erheblichen Fehler, wenn wir setzen

$$B_l = 0 \quad \text{für} \quad l > \lambda R_0.$$

D. h. wir vernachlässigen die Reaktionswahrscheinlichkeiten für diejenigen Passagen, die klassisch mit Minimalabständen $r_l > R_0$ verbunden sind, die also gar nicht in die charakteristische Zone hineingelangen. Es bleiben die Glieder B_l für $l \sim \lambda R_0$, welche mit dem genauen Wert der Besselschen Funktionen zu berechnen wären. Man geht wohl nicht sehr fehl, wenn man für diese B_l einen mittleren Wert zwischen den beiden Extremen annimmt, etwa indem man $B_l = B_0$ setzt für $l < \lambda R_0$ und $B_l = 0$ für $l > \lambda R_0$. Es kann hierbei eine gewisse Unsicherheit in der Wahl für R_0 bestehen, für die Art der Abhängigkeit des Querschnitts von der Geschwindigkeit ist es offenbar belanglos, an welcher Stelle abgebrochen wird. Wir erhalten somit:

$$q = \frac{\pi}{\lambda_2} |B_0|^2 \sum_{l=0}^{\lambda R_0 - 1} (l + 1/2) = \pi R_0^2 \cdot B_0^2. \quad (70)$$

Bei der Berechnung von B_0 kann man meist den zweiten Summanden gegen den ersten ignorieren, denn wegen $\left| \frac{\mu - \lambda}{\mu + \lambda} \right| < 1$ oszilliert der zweite

Summand stets schneller und er hat außerdem stets kleinere Amplitude als der erste.

1. Betrachten wir beispielsweise $W_{12}(R) = \mu_2 \mu_1 / R^3$, für welches wir oben (27) fanden,

$$\frac{\partial \omega}{\partial R} = \frac{3}{2} R_0^3 \frac{R^2}{R_0^6 + R^6},$$

so erhält man:

$$B_0 = \frac{3}{2} R_0^3 \int_0^\infty \frac{R^2}{R_0^6 + R^6} \frac{1}{\sqrt{\lambda \mu}} \Big[(\mu + \lambda) \sin (\lambda - \mu) R + (\mu - \lambda) \sin (\lambda + \mu) R \Big] dR$$

$$= \frac{\mu + \lambda}{4\sqrt{\mu \lambda}} L[R_0 (\lambda - \mu)] + \frac{\mu - \lambda}{4\sqrt{\mu \lambda}} L[R_0 (\lambda + \mu)].$$

Hierbei ist

$$L(x) = F(x) + F(e_1 x) + F(e_2 x),$$
$$F(x) = e^x E_i(-x) - e^{-x} E_i(x) \qquad [E_i(x) = \text{Integrallogarithmus}],$$
$$e_i^3 = 1, \quad e_1 \neq e_2 \neq 1.$$

Für große x erhält man $L(x) \approx 12/x^3$, für kleine x ist $L(x) \approx -\frac{4\pi x}{\sqrt{3}}$.

Wir nehmen an, es sei $\frac{\lambda - \mu}{\lambda + \mu} \ll 1$, d. h. Translationsenergie groß gegen die Energiedifferenz $\Delta = |E_1^\infty - E_2^\infty|$ (oder bei vorgegebener Geschwindigkeit: Limes $M \to \infty$. Dementsprechend lassen wir das Glied mit $L[R_0 (\lambda + \mu)]$ fort. Dann ist

$$\lambda - \mu \sim \frac{\Delta}{\hbar w} \text{ und } \frac{\lambda + \mu}{2} \sim \sqrt{\lambda \mu} \sim \frac{M w}{\hbar}.$$

Für $(\lambda - \mu) R_0 \gg 1$ erhält man das Einmünden in den adiabatischen Grenzfall:

$$B_0 \to \frac{3}{R_0^3} \frac{\mu + \lambda}{\sqrt{\mu \lambda}} \frac{1}{(\mu - \lambda)^3} \approx \frac{6}{R_0^3} \left(\frac{\hbar w}{\Delta} \right)^3,$$

für $(\lambda - \mu) R_0 \ll 1$

$$B_0 \to -\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \frac{\Delta}{\hbar w} R_0,$$

für $(\lambda - \mu) R_0 \sim 1$ erreicht B_0 seinen Maximalwert von der Größenordnung 1. Dort wird also $q \sim \pi R_0^3$.

2. Als weiteres Beispiel berechnen wirden Fall $W_{12} = K/R^2$; $W_{11} = W_{22} = 0$ (*Stoßanregung durch ein Ion*). Hier ist

$$\frac{\partial \omega}{\partial R} = \frac{R_0^2 R}{R_0^4 + R^4}$$

und man erhält:

$$B_0 = R_0^2 \int_0^\infty \frac{R}{R_0^4 + R^4} \frac{1}{\sqrt{\lambda \mu}} \Big[(\mu + \lambda) \sin (\lambda - \mu) R + (\mu - \lambda) \sin (\mu + \lambda) R \Big] dR$$

$$= \frac{\pi}{2} \left[\frac{\mu + \lambda}{\sqrt{\mu \lambda}} e^{-\frac{(\lambda - \mu)}{\sqrt{2}} R_0} \cdot \sin \frac{\lambda - \mu}{\sqrt{2}} R_0 + \frac{\mu - \lambda}{\sqrt{\mu \lambda}} e^{-\frac{\mu + \lambda}{\sqrt{2}} R_0} \sin \frac{\mu + \lambda}{\sqrt{2}} R_0 \right].$$

In umstehendem Diagramm ist B_0^2 für $W_{12} = K/R^2$ als Funktion von w aufgetragen, dabei ist wieder $\frac{\lambda - \mu}{\lambda + \mu} \ll 1$ angenommen.

Auffallend ist an diesen Beispielen das außerordentlich plötzliche Einsetzen der nicht adiabatischen Reaktion bei erst relativ hoher Stoßgeschwindigkeit; dies ist in keiner Weise durch den Energiebedarf der Reaktion bedingt, sondern der Ausdruck einer Reaktionshemmung, welche sich formal etwa wie eine *Aktivierungswärme* auswirken dürfte. Dieselbe hat selbstverständlich mit den bekannten von Franck[1]) u. a. diskutierten Hemmungen infolge der Größe des Massenverhältnisses nichts zu tun, sie besteht *auch in exothermer Richtung.*

Die Auswertung von B_l mit Hilfe von (68) ist natürlich noch sehr roh und z. B. unzureichend, um den Übergang zu scharfer Resonanz ($\Delta \to 0$) zu erfassen; der Ausdruck (68) für B_l verschwindet, wenn $\lambda - \mu = 0$. Die Funktionen χ_l und ζ_l werden zwar in diesem Falle durch die Besselschen Funktionen nicht schlechter approximiert, aber in unsere Formeln geht die *Differenz* der Wellenzahlen von χ_l und ζ_l ein; sie sind daher besonders empfindlich, wenn diese Differenz sehr klein ist. Ist insbesondere die Wellenzahldifferenz für große R Null, eben im Falle scharfer Resonanz, so darf man natürlich diesen Wert nicht für endliches R fortsetzen. Man wird also dann der Veränderlichkeit der Wellenlänge in dem Ausdruck (55a) für B_l Rechnung zu tragen haben, und da die Abweichungen der Funktionen χ_l und ζ_l sich wesentlich auf diese relativ sehr kleinen Störungen der Wellenzahl beschränken, wird man sich mit Erfolg des Wentzel-Brillouinschen Verfahrens[2]) bedienen, welches in besonders einfacher Weise gerade diese Störungen unmittelbar registriert.

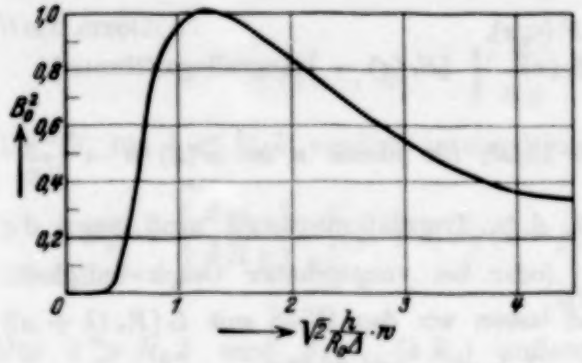


Fig. 3.
Anregungsfunktion für Stoßanregung durch Ionen.

Benutzt man für die lokalen Wellenzahlen die Abkürzungen:

$$\lambda_l^2 = \eta_1 - \frac{l(l+1)}{R^2},$$

$$\mu_l^2 = \eta_2 - \frac{l(l+1)}{R^2},$$

[1]) J. Franck, Verh. d. D. Phys. Ges. **3**, 29, 1922; ZS. f. Phys. **25**, 312, 1924.
[2]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **38**, 518, 1926; L. Brillouin, Journ. de phys. **7**, 353, 1926.

so findet man mit Hilfe der zweiten Näherung jenes Verfahrens für die χ_l und ζ_l

$$\chi_l = \frac{1}{\sqrt{\lambda_l}} \cos \int_{r_l}^{R} \lambda_l \, d\,R,$$

$$\zeta_l = \frac{1}{\sqrt{\mu_l}} \cos \int_{r_l}^{R} \mu_l \, d\,R.$$

Diese Formeln sind zu benutzen für $R \geq r_l$, wenn r_l die größte der Nullstellen von λ_l bzw. μ_l bedeutet. Für $R < r_l$ könnte man entsprechende Ausdrücke anschreiben, aber es lohnt nicht, da, wie wir wissen, ihr Beitrag minimal ist. Vernachlässigt man sie ganz, so erhält man aus (55a)

$$B_l = \int_{r_l}^{\infty} \frac{\partial \omega}{\partial R} \frac{1}{\sqrt{\lambda_l \mu_l}} \left\{ (\mu_l + \lambda_l) \sin \int_{r_l}^{R} (\lambda_l - \mu_l) d\,R' + (\mu_l - \lambda_l) \sin \int_{r_l}^{R} (\lambda_l + \mu_l) d\,R' \right\} d\,R. \quad (71)$$

In dieser Form sind die B_l ohne weiteres mittels graphischer oder numerischer Quadraturen zu bestimmen. Falls $\left| \frac{\lambda_l - \mu_l}{\lambda_l + \mu_l} \right| \ll 1$ für $R \sim R_0$, also im Grenzfall schwerer Atome, erhält man insbesondere:

$$B_l = 2 \int_{r_l}^{\infty} \frac{\partial \omega}{\partial R} \left\{ \sin \frac{1}{\hbar w} \int_{r_l}^{R} \sqrt{\Delta^2 + 4 W_{12}^2} \, d\,R' \right\} d\,R. \quad (71')$$

Für $r_l > R_0$ sind die B_l wieder praktisch Null. Geht man zu immer schärferer Resonanz über, so wächst R_0 zwar über alle Grenzen; trotzdem nimmt aber die Zahl der $B_l \neq 0$ *nicht unbegrenzt* zu, denn mit $\Delta \to 0$ nimmt auch zugleich die Wellenzahl $\frac{1}{\hbar w} \sqrt{\Delta^2 + 4 W_{12}^2}$ für große R rapide ab, und es existiert für festes Δ stets ein $R^* < R_0$ derart, daß

$$\int_{R^*}^{R_0} \sqrt{\Delta^2 + 4 W_{12}^2} \, d\,R \ll \hbar w. \quad (72)$$

Demzufolge werden bereits alle $B_l \ll 1$, für welche $r_l > R^*$, und man erhält πR^{*2} als obere Grenze für den Querschnitt. Dieselbe ist daher auch für ideale Resonanz nicht unendlich.

Man hat hier den dem adiabatischen entgegengesetzten Grenzfall: Die Reaktion erfährt hier eine Hemmung, nicht weil die Atome zu langsam, sondern weil sie derartig schnell einander passieren, daß der Prozeß nicht genügend Zeit findet, innerhalb eines Zusammenstoßes sich zu entwickeln[1]).

[1]) M. Born u. J. Franck, Gött. Nachr. 1930, S. 77.

Die Abschätzung (72) wurde im wesentlichen bereits von K. u L. l. c. (29a), auf Grund ganz elementarer Betrachtungen gefunden und dort mit den Tatsachen verglichen, so daß ich hier verzichten kann, nochmals darauf einzugehen. Sie ist natürlich nur zur Abschätzung von Größenordnungen zu gebrauchen. Dagegen dürfte die Auswertung von (71) bzw. (71′) allen Ansprüchen an Genauigkeit und praktischer Handlichkeit genügen.

Zum Schluß möchte ich gern diese Gelegenheit wahrnehmen, Herrn Prof. Fermi für die liebenswürdige Aufnahme, die ich in seinem Institut gefunden habe, und viele anregende Diskussionen herzlichst zu danken.

Rom, Istituto fisico della Università, 17. Dezember 1931.

(Mitteilung aus dem Osram-Konzern.)

Über einige Absorptions-, Fluoreszenz- und Emissionsbanden des Cäsiums.

Von **R. Rompe** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Dezember 1931.)

Es werden Bandengruppen bei 8080, 7540, 7050 und 6266 Å in Absorption gefunden. In Fluoreszenz tritt die Gruppe 7540 Å auf. An den Resonanzlinien, sowie am zweiten Dublett der Hauptserie erscheinen in Absorption, sowie in Emission bei elektrischen Entladungen unsymmetrische Verbreiterungen und Banden.

Die Banden der Alkalimoleküle Li_2, Na_2, K_2 sind des öfteren eingehend untersucht worden. Über Rubidium und Cäsium ist hingegen wesentlich weniger bekannt. Rubidiumbanden wurden in Fluoreszenz und Absorption von Dunoyer[1]) und Carter[2]), später von verschiedenen anderen Autoren auch in Emission in elektrischen Entladungen beobachtet. Über die Banden des Cäsiums ist außer einer Arbeit von Walter und Barratt[3]) über Absorptionsbanden der Legierungen der Alkalien in dampfförmigem Zustand (im folgenden abgekürzt W. und B.) wenig bekannt. W. und B. fanden Banden in der Nähe von 7200 Å, ferner ein Bandensystem bei 6200 Å, sowie einige schwächere Banden im Blau. Ferner fanden Mohler und Boeckner[4]) Andeutungen einer Cäsiummolekülabsorption ausgehend von etwa 4500 bis 3800 Å.

Die zur Untersuchung der Cäsiumbanden in Fluoreszenz und Absorption benutzte Anordnung ist die für diese Zwecke übliche: Ein Ofen mit einer hinreichend langen Zone konstanter Temperatur, Glaskugeln, in die im Hochvakuum Cäsium hineindestilliert wurde, sowie als Lichtquelle eine Wolframpunktlampe[5]) (Normalbelastung 7,5 Amp.), welche für Aufnahmen im Blau mit 50 % überlastet wurde, oder eine 500 Watt-Kinoprojektionslampe. Einige Sorgfalt mußte auf die Auswahl der Gläser verwendet werden, um eine Brauchbarkeit der Cäsiumkugeln über längere Zeiten hin zu erhalten. Gut bewährte sich ein Borsilikatglas.

---

[1]) L. Dunoyer, Le Radium **10**, 400, 1913.
[2]) F. C. Carter, Phys. ZS. **11**, 632, 1910.
[3]) I. M. Walter u. S. Barratt, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 257, 1928.
[4]) C. Boeckner u. F. L. Mohler, Bur. of Stand. Journ. Res. **5**, 831, 1930.
[5]) Vgl. Geiger-Scheel, Handbuch d. Phys. XIX, S. 391. Berlin, Julius Springer 1928.

Die Aufnahmen der Spektren wurden teils mit einem kleinen Apparat von Schmidt & Haensch mit einer Dispersion von etwa 120 Å/mm im Gelb, teils mit einem Apparat mit einer Dispersion von etwa 50 Å/mm gemacht. Es gelangten zur Anwendung für Aufnahmen bis etwa 6600 Å Ilford-Panchro-Platten (Soft Gradation); im nahen Ultrarot Agfa 810 sensibilisiert mit Silberwolframat.

Die Dampfdrucke des Cs sind bei 230° C: $3 \cdot 10^{-1}$, 250°: $5 \cdot 10^{-1}$, 300°: 2,2, 350°: 9, 450°: 55, 500°: 110 mm.

Es erscheint in Absorption in einer Schichtdicke von 6 cm bei einer Temperatur von 230° C zunächst ein etwa 100 cm^{-1} breites Band bei 7585 Å. Mit steigender Temperatur schließen sich an dieses Band noch fünf bis sechs ähnliche Bänder nach längeren Wellen zu an, mit stark (konvergierenden Abständen voneinander und mit abnehmender Intensität (J) (vgl. Tabelle 1); nach kurzen Wellen hin dehnt sich diese Bandengruppe nicht aus. Bei Temperaturen um 250° ist die Absorption in dieser Bandengruppe etwa von der Größenordnung der der Resonanzlinien.

Tabelle 1. Bandengruppe bei 7540 Å.

J	λ	ν	$\Delta\nu$
5	7540	13 259	—
3	7610	13 137	122
2	7640	13 085	52
1	7670	13 034	51
0	7680	13 017	17

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf etwa 300° C dehnt sich diese Bandengruppe noch weiter nach Ultrarot hin aus, wobei die langwelligsten Bänder in eine anscheinend kontinuierliche Absorption übergehen. Bei diesen Temperaturen erscheint ferner zwischen 7030 und 7300 Å eine ähnlich aussehende Bandengruppe aus drei bis fünf Bändern (Tabelle 2). Diese Banden sind bereits von W. und B. beobachtet worden, die von ihnen gefundenen Werte sind ebenfalls in der Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2. Bandengruppe bei 7030 Å.

λ(W. u. B.)	λ	ν	$\Delta\nu$
7051	7032	14 217	}
7071	—	—	} 240
7126	—	—	}
7187	7173	13 937	}
—	7245	13 799	} 138

Schließlich erscheint bei Temperaturen um 350° eine weitere Bandengruppe ähnlicher Struktur zwischen 8082 und 8300 Å und außerdem das ebenfalls von W. und B. beobachtete Bandensystem bei 6200 Å.

Bei der zur Verfügung stehenden Dispersion konnte über eine Struktur dieser Banden kein Aufschluß erlangt werden, obgleich auf den Aufnahmen Andeutungen einer solchen vorhanden sind.

Charakteristisch für die drei Bandengruppen bei 7000, 7500, 8000 Å ist, daß die Bande mit stärkster Absorption zugleich die kurzwellige Begrenzung der Bandengruppe ist: Die Absorption bricht nach kurzen Wellen hin von der Stelle stärkster Absorption aus plötzlich ab.

Man kann wohl mit einiger Sicherheit annehmen, daß diese Bandengruppen einem zweiatomigen Cs-Molekül zuzuschreiben sind. Ein solches Cs_2-Molekül ist nach den Erfahrungen an den übrigen Alkalien zu erwarten. Da die Größe des Kernschwingungsquants im Grundzustand in der Reihe der Alkalimoleküle Li—Rb monoton abfällt (Li_2 350 cm^{-1}, Na_2 150 cm^{-1}, K_2 92 cm^{-1}, Rb 75 cm^{-1})[1]), kann man überdies vermuten, daß das Cs_2 ein Grundschwingungsquant von etwa 60 cm^{-1} hat.

Die oben angeführten Bandengruppen des Cs_2 scheinen in einer gewissen Analogie zu den bekannten Bandensystemen von Li, Na, K zu stehen: Ein Teil der bekannten Banden dieser Alkalien haben das gemeinsame Kennzeichen, daß infolge der im angeregten und im unangeregten Zustand fast gleich festen Bindung die Atomlinien von einem Bandensystem des zweiatomigen Moleküls in ihrer Nachbarschaft begleitet sind. Sofern die Bindung im unangeregten Molekülzustand fester ist als im angeregten, liegen diese Banden auf der kurzwelligen Seite der Atomlinie.

Macht man die Annahme — die Zulässigkeit dieses Vorgehens soll weiter unten erörtert werden —, daß die kurzwelligste auftretende Kante energetisch angenähert einer Dissoziation des Moleküls entspricht und berechnet aus dieser die Dissoziationsarbeit, so erhält man Tabelle 3. Es sind

Tabelle 3.

Dissoziationsarbeiten in Volt bei Dissoziation in ein unangeregtes Cs-*Atom sowie ein angeregtes in* $2\,^2P_{3/2}$ *bzw.* $2\,^2P_{1/2}$.

	$2\,^2P_{3/2}$	$2\,^2P_{1/2}$
7540	0,19	0,25
7050	0,3	0,365
8050	0,15	0,215

[1]) Li_2: K. Wurm, Naturwissenschaften **16**, 1028, 1928. Na_2, K_2: W. R. Fredrickson u. W. W. Watson, Phys. Rev. **30**, 429, 1924. Rb_2: Nach eigenen Messungen, die demnächst veröffentlicht werden sollen.

hier die Werte der Dissoziationsarbeit für die drei Bandengruppen angegeben, für die beiden Fälle, daß die Dissoziationsprodukte ein unangeregtes und ein im $2\,^2P_{3/2}$- bzw. $2\,^2P_{1/2}$-Zustand befindliches Cäsiumatom sind.

Da die Bandengruppen in Absorption auftreten, mithin den Grundzustand gemeinsam haben, sollten die Werte für die Dissoziationsarbeit übereinstimmen. Man sieht jedoch, daß die erhaltenen Werte in einem weit über der Meßfehlergrenze ($\pm$ 0,015 Volt) liegenden Maße voneinander abweichen. Nur zwei von den Werten, nämlich 7540: 0,19 Volt und 8050: 0,215 Volt könnten zusammenpassen. Sie würden bedeuten, daß die Dissoziation aus dem oberen Zustand der Bande 7540 Å ein $2\,^2P_{3/2}$-Atom sowie ein unangeregtes, die aus 8050 Å ein $2\,^2P_{1/2}$- sowie ein unangeregtes liefert. Das Intensitätsverhältnis zwischen diesen Bandengruppen liegt in demselben Sinne wie beim Atomdublett, die kurzwellige Komponente ist die stärkere. Da man weiß, daß bei den Alkalien die Molekülbildung die Elektronenübergänge des Atoms nur wenig beeinflußt, könnte diese Zuordnung zu Recht bestehen. Der Wert für die Bande 7050 Å fällt dagegen völlig heraus, obgleich der aus ihr erhaltene Wert von 0,3 bzw. 0,365 Volt ebenfalls in der von Freudenberg[1]) auf einem ganz anderen Wege ermittelten Größenordnung von 0,3 $\pm$ 0,2 Volt liegt.

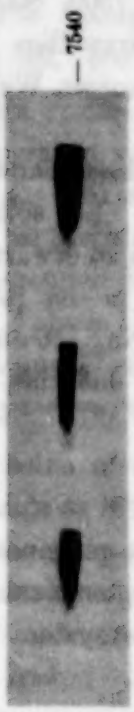


Fig. 1. Bandensystem des Cs_2 in Fluoreszenz.
a bei 450° C,
b bei 350° C,
c bei 250° C,
Die Belichtungszeiten waren so gewählt, daß angenähert gleiche Schwärzungen auftraten.

Die Banden bei 7540 Å treten auch in Fluoreszenz auf. Und zwar erscheint bei 250° C ein zumindestens bei der vorliegenden kleinen Dispersion strukturloses Band, dessen kurzwellige Begrenzung jedoch scharf ist. Bei höheren Temperaturen dehnt sich dieses Band nach langen Wellen hin aus. Bei 400° tritt eine Abnahme der Intensität in der Nähe der kurzwelligen Grenze ein, die anscheinend auf starke Reabsorption zurückgeht. Merkwürdigerweise verschwindet bei weiterer Steigerung der Temperatur (500°) dieses Intensitätsminimum wieder (vgl. Fig. 1).

Das Bandensystem bei 6266 Å beginnt in einer Schichtdicke von 6 cm bei 300° C zu erscheinen. Bei kleiner Dispersion sieht man zunächst nur eine schmale Bande bei 6266 Å; mit wachsender Dampfdichte des

[1]) K. Freudenberg, ZS. f. Phys. **67**, 417, 1931.

Cäsiums (wachsender Temperatur) schließen sich nach langen Wellenlängen hin weitere derartige Banden an, analog dem Verhalten der Bandengruppe bei 7540 Å. Bei 450 bis 500° C kann man im Spektrometer 10 bis 15 solcher Banden deutlich erkennen. Nach kurzen Wellen hin bricht die Absorption von der Kante 6266 Å aus bei allen Temperaturen plötzlich ab.

Diese Kantenfolge ist bereits von W. und B. beobachtet worden, die von ihnen gemessenen Werte sind in Tabelle 4 zusammengestellt, die Abstände ihrer Kanten schwanken um etwa 50 cm^{-1}.

Infolge seiner wesentlich günstigeren spektralen Lage konnte dieses Bandensystem mit einem Prismenspektrographen sehr großer Dispersion (2,5 Å/mm) photographiert werden[1]). Das sich bietende Bild zeigt Fig. 2. Man sieht auf den ersten Blick eine Reihe von äquidistanten Bandenkanten; die bei kleiner Dispersion auftretenden schmalen Banden stellen Fluktuationen in der Intensitätsverteilung innerhalb des Kantenzuges dar.

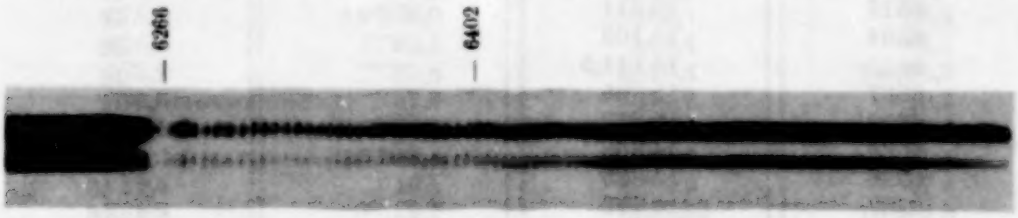


Fig. 2. Bandensystem des Cs_2 in Absorption bei 350° C.

Die von W. und B. gemessenen Kanten fallen mit einiger Annäherung auf die Maxima dieser Fluktuationen (Tabelle 4).

Von der etwas oberhalb 6266 Å liegenden Stelle größter Absorption aus fällt die Intensität nach langen Wellenlängen hin linear ab mit überlagerten Fluktuationen, während der Intensitätsabfall nach kurzen Wellen hin außerordentlich steil vor sich geht. Bei einer Temperatur von 450° beläuft sich die Zahl der Kanten von 6266 Å nach längeren Wellen auf 50 bis 60, nach kürzeren Wellen auf 2 bis 3.

Bei diesen Kanten dürfte es sich um Kernschwingungen des Moleküls handeln, da Rotationsstrukturen bei einem so schweren und verhältnismäßig schwach gebundenen Molekül wie Ca_2 bei einer Dispersion von $2^1/_2$ Å/mm wohl noch nicht zu trennen sind.

Die Ausmessung der Kanten ergab die in der Tabelle 5 zusammengestellten Werte. Die mit größter Intensität auftretenden Kanten wurden

[1]) Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Prof. E. Freundlich (Potsdam) für die Erlaubnis danken, den großen Prismenspektrographen des Einsteinturmes, sowie das Kochsche Registrierphotometer zu benutzen; ebenfalls danke ich Herrn Dr. K. Wurm für Unterstützung bei den Aufnahmen.

Tabelle 4.

λ Å	$\frac{1}{\lambda}$ cm^{-1}	v	$\Delta\frac{1}{\lambda}$ cm^{-1}
6265	15 957	0	
			43
6282	15 914	2	
			58
6301	15 866	6	
			50
6321	15 816	10	
			35
6335	15 781	12/13	
			47
6354	15 434	16	
			42
6371	15 692	19	
			46
6389	15 648	22	
			48
6408	15 600	26	
			49
6429	15 551	29	
			50
6449	15 501	—	
			44
6468	15 457	—	
			52
6490	15 405	—	
			48
6510	15 357	—	
			51
6532	15 306	—	
			48
6552	15 258	—	
			47
6572	15 211	—	
			48
6594	15 163	—	
			52
6615	15 111,2	—	
			46
6637	15 065	—	
			52
6659	15 013	—	
			48
6683	14 965	—	
			2 · 50
6726	14 865	—	
			2 · 46
6767	14 773	—	
			2 · 46
6810	14 680	—	
			2 · 36
6844	14 608	—	
			2 · 50
6891	14 508	—	

durch eine quadratische Parabel nach der Methode der Approximation durch Kugelfunktionen dargestellt[1]). Die Laufzahl v wurde so gewählt, daß der stärksten Kante bei 6266 Å $v = 0$ zugeordnet wurde.

$$\nu = 15943{,}6 - 13{,}28\, v + 0{,}0052\, v^2. \qquad (1)$$

Wie man aus Tabelle 6 ersieht, ist die Übereinstimmung in Anbetracht der nicht übermäßig hohen Genauigkeit der Ausmessung ($\pm 0{,}5$ cm^{-1}) eine befriedigende. Die schwächeren, zwischen den durch die Formel dargestellten liegenden Kanten sind in erster Annäherung um einen über das ganze Bandensystem konstanten Betrag gegen diese nach langen Wellen hin verschoben.

Mit wachsender Laufzahl v werden die Kanten diffus und nehmen für Laufzahlen über 50 den Charakter von Fluktuationen an. Neben dem durch die Formel (1) dargestellten Bandenzug lassen sich andere Serien mit Abständen von etwa 7 bis 8 cm^{-1} von einzelnen Kanten aus kon-

[1]) Vgl. F. A. Willers, Numerische Integration, W. de Gruyter, 1923. Für die Ausführung dieser Rechnung möchte ich Herrn E. Strücker danken.

Tabelle 5.

λ Å	$\frac{1}{\lambda}$ cm^{-1}	λ Å	$\frac{1}{\lambda}$ cm^{-1}
6249,1	15 997,9	6327,7	15 799,2
6250,9	15 993,3	6333,2	85,5
254,1	15 985,1	6334,4	15 782,5
256,5	15 979,0	335,1	80,7
259,0	72,6	338,9	71,3
6260,1	15 969,8	6340,9	15 766,3
261,1	67,2	6343,9	15 758,8
263,7	60,6	346,1	53,4
264,6	15 958,3	349,02	46,1
265,9	55,0	6351,4	15 740,2
6266,5	15 953,5	351,7	39,5
267,2	51,7	354,7	32,0
268,6	15 948,1	355,4	30,3
269,7	45,3	356,3	28,1
6270,2	44,1	359,6	19,9
271,6	40,5	6361,3	15 715,7
272,6	15 938,0	365,1	06,3
274,9	32,1	366,4	03,1
275,4	30,8	6370,4	15 693,3
276,8	27,3	371,6	90,3
278,1	24,0	375,7	80,2
6280,3	15 918,4	377,8	75,1
282,4	13,1	6380,9	67,4
282,8	12,1	6382,99	15 662,3
285,1	06,3	385,6	55,9
285,8	04,5	386,3	54,2
287,5	15 900,2	388,1	15 649,8
6290,2	15 893,4	6389,8	15 645,6
291,1	91,1	6391,6	15 641,2
293,9	84,0	393,7	36,1
6294,6	82,3	394,7	33,6
296,1	78,5	397,1	15 627,8
297,5	74,9	6399,0	15 623,1
298,1	73,4	6399,5	15 621,9
6301,5	15 864,9	6402,7	14,1
302,3	62,8	6403,8	15 611,4
303,3	60,3	408,0	15 601,2
304,96	53,6	408,8	15 599,2
306,4	52,5	410,9	94,1
306,6	15 852,0	413,3	88,3
6308,7	15 846,8	416,3	81,0
6310,2	43,0	418,8	74,9
312,2	38,0	6420,9	15 569,8
313,7	34,2	424,1	62,1
315,8	28,9	425,45	58,8
317,6	24,4	430,9	45,6
6324,6	15 806,9	6435,7	34,0
327,3	15 800,2	6440,8	15 521,7

struieren, jedoch haftet diesen Serien bei der Kleinheit des Abstandes und der verhältnismäßig großen Zahl der zwischen den stärkeren liegenden schwächeren Kanten eine gewisse Willkür an.

Tabelle 6.

v	$\frac{1}{\lambda}$ gem.	$\frac{1}{\lambda}$ ber.	d
0	15 945,3	15 945,3	± 0
+ 1	932,1	931,9	— 0,2
+ 2	918,4	918,5	+ 0,1
3	904,5	905,1	+ 0,6
4	891,1	891,7	+ 0,6
5	878,5	878,5	± 0
6	864,8	865,1	+ 0,3
7	852,0	851,8	— 0,2
8	838,0	838,5	+ 0,5
9	824,4	825,3	+ 0,9
10	811,8	812,0	+ 0,2
11	800,2	15 798,7	— 1,5
12	784,5	785,5	+ 1,0
13	771,3	772,2	+ 0,9
14	758,3	759,1	+ 0,8
15	746,1	745,9	— 0,2
16	732,0	732,7	+ 0,7
17	719,9	719,5	— 0,4
18	15 706,3	15 706,4	+ 0,1
19	693,3	693,4	+ 0,1
20	680,2	680,1	— 0,1
21	667,4	667,0	— 0,4
22	654,2	653,9	— 0,3
23	641,2	640,8	— 0,4
24	627,8	627,8	± 0
25	614,1	614,7	+ 0,6
26	601,2	601,7	+ 0,5
27	588,3	588,6	+ 0,3
28	574,9	15 575,4	+ 0,5
29	—	562,8	—
30	—	549,7	—

Es liegt zunächst nahe, den durch die Formel (1) gegebenen Bandenzug als Folge der Grundschwingungsquanten aufzufassen, mit dem allerdings etwas unwahrscheinlich kleinen Grundschwingungsquant von 18 cm^{-1}, entsprechend Übergängen von den unteren Niveaus zu einem bestimmten oberen, die andeutungsweise vorhandenen Serien mit dem Kantenabstand von 8 cm^{-1} als Übergänge von bestimmten unteren Niveaus aus. Das Abbrechen der Absorption auf der kurzwelligen Seite des stärksten Überganges, etwa des $0'' - 0'$-Überganges (hier sowie im folgenden soll sich *ein* Strich auf den angeregten Zustand beziehen, *zwei* auf den Grundzustand) oder eines benachbarten, muß man dann als durch irgendeine Störung (Prädissoziation) verursacht annehmen. Schwierigkeiten macht bei dieser Erklärung der Intensitätsverlauf in der Serie $v' =$ konstant, sowie hauptsächlich das Auftreten der Fluktuationen, die hier vollständig unberücksichtigt bleiben müssen.

Derartige Fluktuationen sind nun bei kontinuierlichen Molekülspektren des öfteren beobachtet und von Sommermeyer[1]) und Kuhn[2]) in befriedigender Weise gedeutet worden. Analog müßte man in unserem Falle die Annahme machen, daß die Übergänge zwischen einer Potentialkurve mit einem plausiblen Wert für die Kernfrequenz, der ungefähr dem Abstand der Fluktuationen entspricht ($\sim 50\,\mathrm{cm}^{-1}$), und einem sehr flachen Niveau mit der Kernfrequenz $13\,\mathrm{cm}^{-1}$ erfolgen. Die Folge der Kernschwingungen mit $\Delta\nu = 13\,\mathrm{cm}^{-1}$ würde dann mehr zufällig entstehen, insofern als die Grundfrequenz etwa gleich dem vierfachen der Kernfrequenz im oberen Zustand ist.

Das Abbrechen der Absorption nach kurzen Wellen hin ist dann einfach eine Konsequenz des Franck-Condonschen Prinzips. Die obere Potentialkurve ist sehr viel flacher als die untere; die „Steilheiten" (dU/dr) der Potentialkurven verhalten sich etwa wie die Parameter der Parabeln, durch die sie in der Umgebung des Minimums approximiert werden, und diese ihrerseits wie die Quadrate der Kernschwingungsquanten, d. h. im vorliegenden Falle wie 16 : 1. Wegen der Gültigkeit der F.-C.-Regel sind daher die Serien $v'' = \mathrm{const}$ sehr kurz und haben ein ausgeprägtes Maximum der Intensität, so daß sich die Serien für verschiedene v'' nur teilweise überlagern, und die bekannten „Fluktuationen" der Intensität entstehen können. Für kleine v'' gilt die F.-C.-Regel am wenigsten scharf, so daß hier die Fluktuationen verwaschen sind. Der Intensitätsabfall von der Stelle stärkster Absorption, die den Übergängen aus $v'' = 0$ zuzuschreiben ist, nach kurzen Wellen hin läßt direkt die Intensitätsverteilung in der Serie $v'' = 0$ erkennen, die angenähert wie eine Gaußsche Kurve verläuft.

Für diese Auffassung spricht noch eine gewisse Periodizität im Aussehen einzelner Kanten (z. B. $v'' = 3, 7, 11; 4, 8, 12; 5, 9, 13$), die darauf hindeuten, daß hier die Übergänge nach denselben Niveaus vorliegen.

Ich möchte dieser zweiten Deutung den Vorzug geben, trotzdem das bisher vorliegende Material sicher noch nicht ausreicht, um eine definitive Entscheidung zu geben.

Auf Grund des bei kleiner Dispersion ähnlichen Aussehens wird man wohl für die drei Bandensysteme bei 7050, 7540 sowie 8080 Å eine ähnliche Deutung für wahrscheinlich halten. Dann wäre allerdings eine Berechnung der Dissoziationsenergie aus der kurzwelligsten Kante der Banden unzulässig. Sie dürfte infolge des anscheinend sehr schmalen Maximums der

[1]) K. Sommermeyer, ZS. f. Phys. **56**, 548, 1929.
[2]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **63**, 458, 1930.

Intensität der Übergänge von einem bestimmten Grundzustand nach den angeregten Niveaus nur eine äußerst rohe Annäherung liefern. Die Bänder in den drei eben angeführten Bandengruppen würden dann ebenfalls als Fluktuationen zu deuten sein. Da sämtliche vier Bandengruppen verschiedene obere Zustände haben dürften, können die Fluktuationen in den einzelnen Bandengruppen sehr wohl verschiedene Abstände und eine anders verlaufende Konvergenz besitzen, wie man es tatsächlich beobachtet.

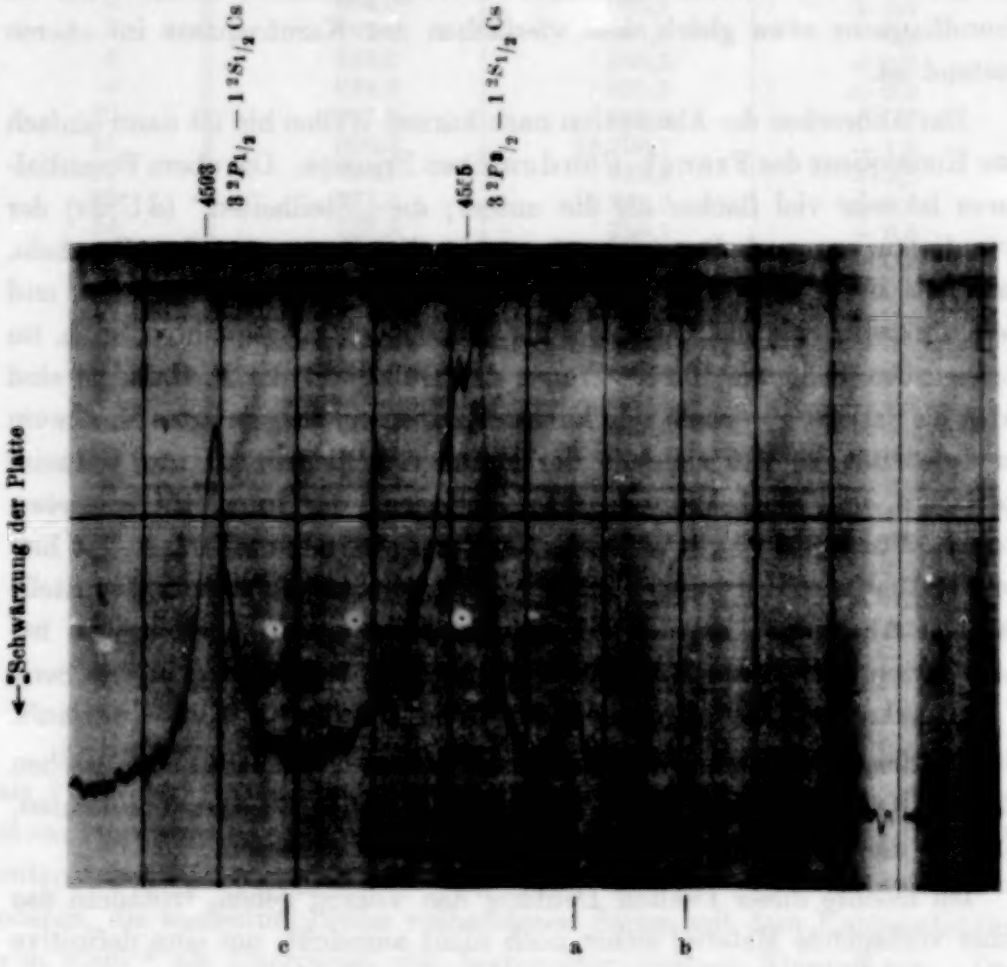


Fig. 3. Unsymmetrische Verbreiterungen und Banden (a, b, c) am zweiten Hauptseriendublett des Cs in Absorption, Registrierkurve einer Absorptionsaufnahme. Die Bande c erscheint besser auf Aufnahmen bei höheren Cs-Dampfdrucken.

An den Resonanzlinien des Cäsiums sowie an dem zweiten Dublett der Hauptserie treten bei höheren Dampfdrucken in Absorption und auch in Emission in der positiven Säule von elektrischen Entladungen in Cäsiumdampf sehr stark unsymmetrische Verbreiterungen nach langen Wellen hin auf.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat Jablonski[1]) auf Grund der Franckschen Potentialkurvenvorstellung eine qualitativ anschauliche Deutung derartiger asymmetrischer Verbreiterungen gegeben: Eine Verbreiterung nach langen Wellen hin würde nach dieser Vorstellung darin ihren Grund haben, daß die Abstoßungskurve für zwei unangeregte Cäsiumatome steiler mit abnehmendem Atomabstand ansteigt als die für ein angeregtes und ein nicht angeregtes Cäsiumatom. Die außerordentliche Größe der Verbreiterung, die um einige Größenordnungen die bekannte Linienverbreiterung durch Fremdgase übertrifft, steht durchaus in Einklang mit den auch sonst beobachteten abnorm großen Wirkungsquerschnitten bei der Einwirkung artgleicher Atome aufeinander. Bemerkenswert ist, daß in Übereinstimmung mit der etwas befremdenden Folgerung der Jablonskischen Deutung die Verbreiterung nach kurzen Wellen gegen die nach langen Wellenlängen hin praktisch kaum ins Gewicht fällt (wahrscheinlich von der Größenordnung der Verbreiterung durch Fremdgase ist): Während diese auf Aufnahmen kleiner Dispersionen gar nicht in Erscheinung tritt, hat bei Temperaturen von 450° die Verbreiterung nach langen Wellen hin schon etwa dieselbe Größenordnung wie der Abstand der Cäsiumdublettkomponenten. Das Auftreten der Verbreiterung in Absorption kann man in Fig. 3 erkennen, die die Registrierkurve einer Absorptionsaufnahme darstellt. Nach dem vorliegenden Material läßt sich nicht sagen, ob die Strukturen in der Verbreiterung der kurzwelligen Dublettkomponente echt sind; wenn sie reell sein sollten, dann hat man Potentialminima in der oberen und unteren Potentialkurve anzunehmen, etwa die von Polarisationskräften herrührenden. Sicher reell sind hingegen die auf der kurzwelligen Seite der Linien auftretenden Banden, die ähnlich auch an der Res.-Linie 8521 Å auftreten. Aus dem analogen Auftreten dieser Banden zu den beiden Dublettkomponenten

Fig. 4. Unsymmetrische Verbreiterungen und Banden am zweiten Hauptseriendublett des Cs in Emission in der positiven Säule einer elektrischen Entladung in Cäsium. Die Banden a, b entsprechen den Banden a, b in Fig. 3. Die Linie 4555 ist selbstumgekehrt, der kontinuierliche Untergrund ist das Grenzkontinuum der Nebenserien (vgl. H. Krefft, Phys. ZS. **32**, 948, 1931).

[1]) A. Jablonski, ZS. f. Phys. **70**, 723, 1931. Eine ähnliche Deutung gibt Weizel [Phys. Rev. (2) **38**, 642, 1931) für die Verbreiterung der He-Res.-Linie auf Grund der bekannten Abstoßungskurven für He_2.

darf man wohl schließen, daß sie nicht „zufällig" dort liegen, sondern mit der Emission bzw. Absorption der Atomlinien verknüpft sind. Ähnliche Banden wurden von Kuhn bei K_2 gefunden[1]). Diese Banden treten ebenso wie die langwellige Verbreiterung auch in Emission in der positiven Säule einer Cäsiumentladung auf (vgl. Fig. 4)[2]). Aus der Ähnlichkeit dieser Banden mit Metalledelgasbanden[3]) darf man wohl auf ein entsprechendes Zustandekommen schließen: Potentialkurven mit einem schwachen Maximum über der Asymptote, außer dem oben geforderten Minimum.

[1]) H. Kuhn, Naturwissenschaften **18**, 332, 1930.
[2]) H. Krefft u. R. Rompe, ZS. f. Phys. **73**, 681, 1932.
[3]) Diese Aufnahme wurde mir freundlicherweise von Herrn Dr. H. Krefft überlassen.

Über die sonnenzeitliche Periode der harten Ultrastrahlung.

Von **W. Messerschmidt** in Halle a. d. S.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Dezember 1931.)

In der harten Ultrastrahlung (10 cm Pb-Filterung) gibt es eine sonnenzeitliche Periode. Die gefundene Doppelwelle als einen primären Sonneneffekt zu deuten, ist nicht möglich. Eine Schwankung nach Sternzeit kann aus den Messungen nicht gefolgert werden.

In den fortlaufenden Registrierungen der Ultrastrahlung in Halle liegen die Ergebnisse von einer zusammenhängenden halbjährigen Meßreihe der harten Ultrastrahlung mit allseitiger Abschirmung von 10 cm Blei vor[1]). Über den Barometereffekt dieser Messungen ist bereits berichtet worden[2]). Der Luftdruckkoeffizient beträgt $-1{,}78\,\%$/cm Hg. Mit diesem Koeffizienten wurden sämtliche Stundenwerte auf den Barometerstand von 750 mm Hg reduziert, diese korrigierten Werte nach Tagesstunden gemittelt und zur Beruhigung der Kurven aus jeder Stunde und der darauffolgenden der Mittelwert gebildet. Fig. 1[3]) zeigt den täglichen Gang der Strahlung in den Monaten Januar bis Juni 1931 (Ionisationskammer *B*). Zur einfacheren Betrachtung wurden in Fig. 2 immer zwei Monate zusammengefaßt. Außerdem wurde das Strahlungsdiagramm Januar—Februar 1931 der Ionisationskammer *A* hinzugefügt, die ebenfalls in diesen zwei Monaten die harte Ultrastrahlung registrierte. Das letzte Diagramm in Fig. 2 zeigt die Mittelwertskurve Januar bis Juni 1931 der Meßkammer *B*. Es ergibt sich eine Doppelwelle, deren Maximum etwa bei 12 Uhr mittags liegt. Ein zweites kleineres Maximum tritt zu Mitternacht ein. Die Amplitude beträgt im Mittel 0,25%. Es erwies sich als notwendig, die Genauigkeit der gefundenen Kurven zu prüfen. Die mittlere Schwankung der Einzelwerte (berechnet beim Barometereffekt) hat die Größe von $\pm 0{,}65\,\%$. Diese statistische Schwankung ist Eigentümlichkeit der Strahlung, während die Meßgenauigkeit der Apparatur stets innerhalb von $\pm 0{,}1\,\%$ liegt. Die statistische Schwankung bestimmt also in diesem Falle die Genauigkeit der Messungen. Die einzelnen Punkte, die sich bei der Mittelwertsbildung

---

[1]) Die Meßreihe wurde von W. S. Pforte begonnen und vom Verfasser zu Ende geführt.

[2]) W. Messerschmidt u. W. S. Pforte, ZS. f. Phys. **73**, 677—680, 1932.

[3]) Vgl. dazu die ähnlichen Kurven bei G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **69**, 703, 1931.

ergeben, sind demnach der Fehlerrechnung zu unterziehen. Der mittlere Fehler ist $F = \pm \sqrt{\frac{\Sigma \delta^2}{n(n-1)}}$. In Fig. 2 sind die Fehlergrößen neben den einzelnen Kurven angegeben. Für die Meßpunkte des Diagramms Januar bis Juni 1931 beträgt der mittlere Fehler $\pm$ 0,044% bei einer Amplitude von 0,25%. Die Doppelwelle ist daher auf jeden Fall reell. Sie kann nicht durch die tägliche Barometerdoppelwelle (Fig. 3) verursacht sein, da die Maxima des Luftdruckes ebenfalls auf 12 und 24 Uhr liegen. Außerdem ist ja der Einfluß der Barometerwelle bei der Korrektion auf gleichen Barometerstand mitberücksichtigt, vorausgesetzt, daß für diesen dynamischen Vorgang der mittlere Luftdruckkoeffizient gültig ist[1]). Es besteht also eine sonnenzeitliche Periode der harten Ultrastrahlung. Die Amplitude bleibt im Verlauf des halben Jahres bei Berücksichtigung des angegebenen Fehlers annähernd konstant.

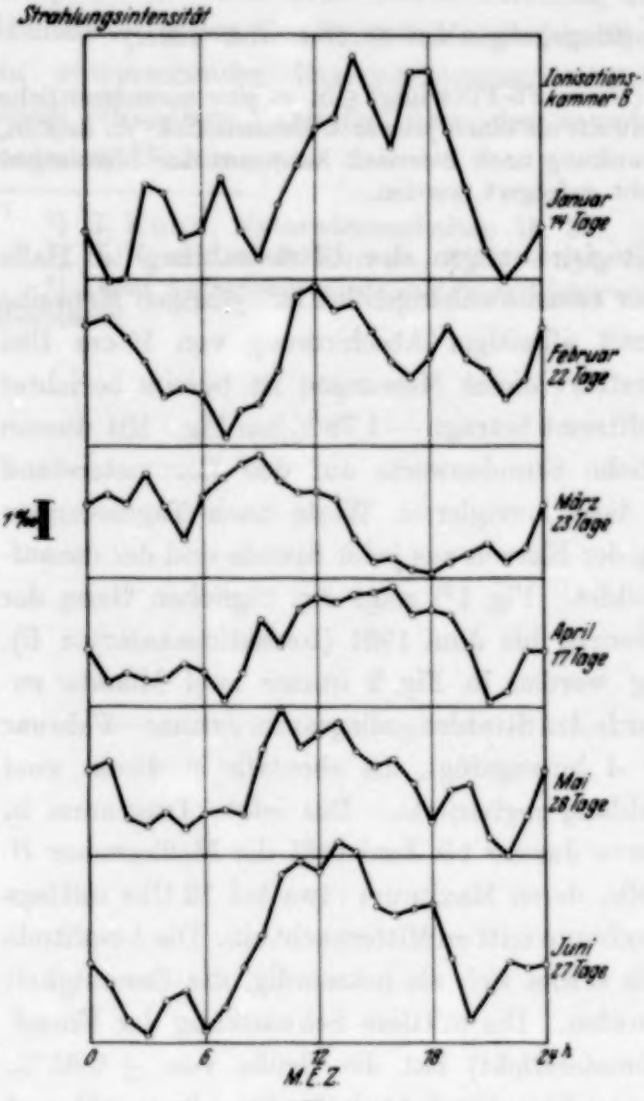


Fig. 1.

Dieses Ergebnis stimmt nicht mit den Angaben von V. F. Hess und W. S. Pforte[2]) überein. Die Berechnung einer solaren Komponente in

[1]) Die Amplitude der täglichen Barometerwelle im ersten Halbjahr 1931 beträgt 0,5 mm Hg. Ihr Einfluß würde nach dem mittleren Barome ereffekt 0,09% betragen. Die Mittelwertsbildung nach Sonnenzeit für die einzelnen Monate ohne Korrektion auf den Barometerstand von 750 mm Hg ergibt keine wesentliche Abweichung von den korrigierten Werten.

[2]) V. F. Hess u. W. S. Pforte, ZS. f. Phys. **71**, 171, 1931.

ihrer Arbeit fußt auf einer Meßreihe von 13 Tagen mit den Kammern *A* und *B*. In einer späteren Arbeit „Zur Struktur der Ultrastrahlung II"[1]) gibt jedoch W. S. Pforte bei der Diskussion sämtlicher Messungen an, daß bei stehenden Ionisationskammern der Effekt im April und Mai nicht mehr gefunden wurde[2]). Erwecken schon die Ergebnisse dieser zweiten Arbeit

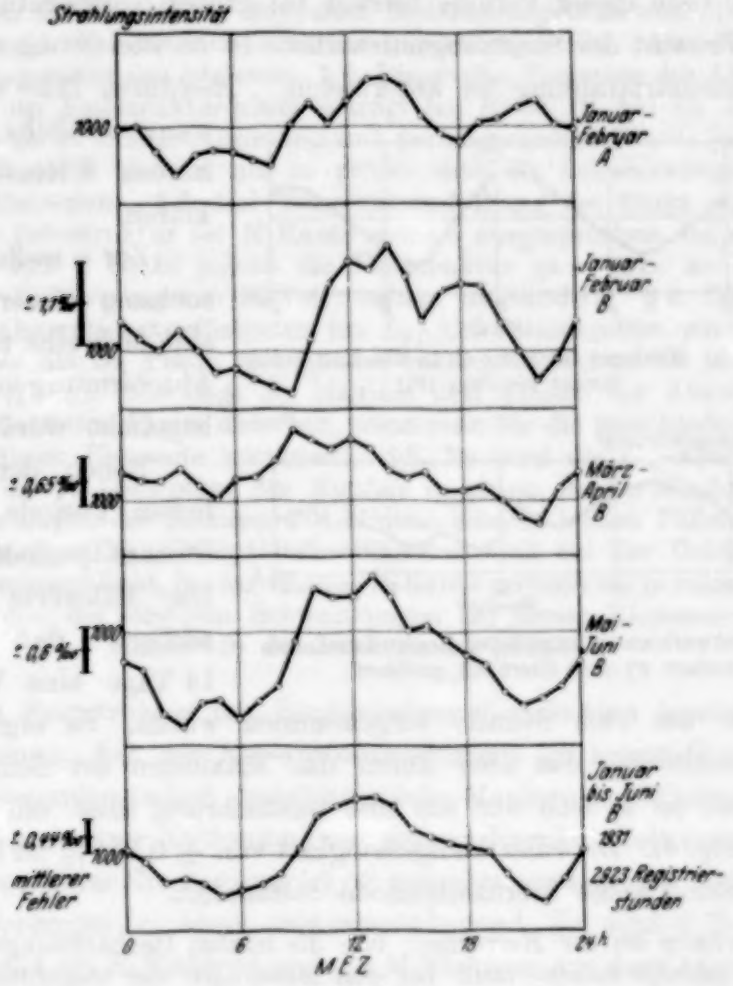


Fig. 2.

Zweifel an der Richtigkeit der Deutung der Kurve aus einer Beobachtungszeit von einem halben Monat im Sinne eines primären Sonneneffektes[3]),

[1]) W. S. Pforte, ZS. f. Phys. **72**, 511, 1931.

[2]) F. Lindholm hat auf Muottas Muraigl und in Stockholm mit stehender Ionisationskammer die gleiche Doppelwelle gefunden. Die Veröffentlichung erfolgt demnächst in Gerlands Beiträgen zur Geophysik.

[3]) Führt man nach den Angaben von Hess und Pforte die Berechnung der Härte der sogenannten solaren Komponente durch, so nimmt der Massenabsorptionskoeffizient von Januar bis Juni von 1 bis $20 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} zu. Ebenso würde eine Härtung der Strahlung in den Morgen- und Abendstunden eintreten.

so werden die Einwände durch das jetzt vorliegende Material eines halben Jahres bedeutend verstärkt. G. Hoffmann[1]) hat in der ungefilterten Strahlung eine Periode gefunden, die dem täglichen Gang der Temperatur der Atmosphäre folgt. Sie beruht auf verschieden großer Streuung der Ultrastrahlung in der durch Erwärmung aufgelockerten Atmosphäre. Die Amplitude dieser Periode beträgt bei großer Temperaturschwankung mehrere Prozent der Strahlungsintensität. 10 cm Blei genügen noch nicht, diese Sekundärstrahlung zu absorbieren. Hierdurch läßt sich also die sonnenzeitliche Periode der harten Ultrastrahlung erklären.

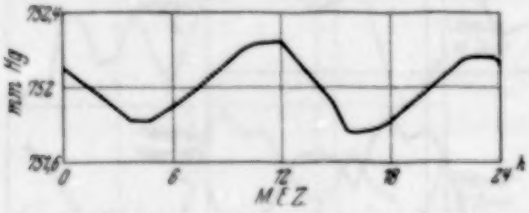


Fig. 3. Mittlerer täglicher Gang des Luftdrucks. Januar bis Juni 1931.

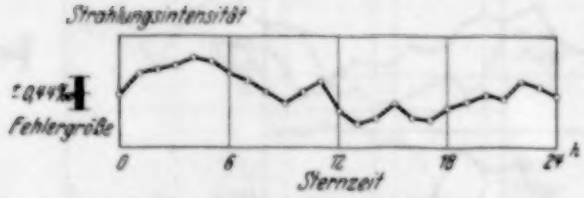


Fig. 4. Mittelwertskurve sämtlicher Registrierstunden (Kammer *B*) nach Sternzeit geordnet.

Zur weiteren Untersuchung dieser Fragen ist eine Meßreihe mit allseitiger Abschirmung von 20 cm Blei begonnen worden.

Neben der sonnenzeitlichen Periode wurde die Sternzeitperiode untersucht. Die Meßwerte wurden so addiert, daß etwa alle 14 Tage eine Verschiebung der Werte um eine Stunde vorgenommen wurde. Es ergibt sich ein kleines Maximum, das aber durch das Maximum der Sonnenzeitkurve bedingt ist, da es sich nur um eine Summierung über ein halbes Jahr handelt (Fig. 4). Bei einer Meßgenauigkeit von $\pm$ 0,044% ist in der harten Ultrastrahlung keine Sternzeitperiode vorhanden.

Anmerkung bei der Korrektur: Wie die letzten Beobachtungen der Ultrastrahlung gezeigt haben, muß bei den Messungen der ungefilterten weichen Strahlung eine direkte, thermische Apparaturbeeinflussung eventuell mit berücksichtigt werden. Wie weit sich diese Störungen auch auf die mit 10 cm Blei gefilterte Strahlung äußern können, sollen die jetzt unter diesem Gesichtspunkt begonnenen Versuche klären. Die Ergebnisse dieser Arbeit bezüglich des Sonneneffektes und der Sternzeitabhängigkeit werden hierdurch nicht beeinflußt.

Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann sowie Herrn Dr. W. S. Pforte bin ich für viele Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

Halle a. d. S., Institut für Experimentalphysik.

[1]) G. Hoffmann, l. c.

Über die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten.

Von **D. Coster** und **J. Veldkamp** in Groningen.

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Dezember 1931.)

§ 1. Es werden die Theorie der doppelten Elektronensprünge und die Kronigsche Theorie der Feinstruktur einander gegenübergestellt. Das Experiment entscheidet zugunsten der letzteren. § 2. Die größte Variation des Absorptionskoeffizienten im Feinstrukturgebiet beträgt bei Eisen 19, bei Cu 13 und bei Zn 7%; dies ist in Übereinstimmung mit der allgemeinen Regel: je höher der Schmelzpunkt eines Metalls, um so größer sind die Schwankungen im Absorptionskoeffizienten. § 3. Bei Temperaturerhöhung des Zinks wird im allgemeinen die Feinstruktur der K-Kante weniger ausgesprochen, bei einer Temperatur von 405° C bleibt jedoch die Feinstruktur ganz nahe an der Kante (bis zu einer Entfernung von 20 Volt) nahezu ungeändert. § 4. Die Schwankungen im Absorptionskoeffizienten im $L_{II,I}$-Absorptionsgebiet sind bei Gold (1,5%) kleiner als bei Platin (2,5%) und bei beiden kleiner als im K-Gebiet des Kupfers (13%). Die Lage der Maxima und Minima der Absorption sind für Kupfer, Gold und Platin dieselben, wenn man für die verschiedenen Gitterkonstanten dieser Elemente korrigiert. § 5. Es wird die L_{III}-Absorption des Goldes und die K-Absorption des Kupfers in einem Au-Cu-Mischkristall bestimmt. Die Lagen der Maxima und Minima sind in beiden Fällen dieselben. Die Schwankungen im Absorptionskoeffizienten sind bei der Gold-L_{III}-Kante größer als in reinem Gold, bei der Kupfer-K-Kante geringer als in reinem Kupfer; dadurch werden die relativen Schwankungen bei diesen Elementen einander innerhalb der Fehlergrenze gleich.

§ 1. Als Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten bezeichnet man die Erscheinung, daß der Absorptionskoeffizient im kurzwelligen, an die Kante angrenzenden Gebiet charakteristische Maxima und Minima aufweist, die sich oft bis zu einer Entfernung von einigen Hundert Volt von der Kante ab erstrecken. Diese Erscheinung ist oft gedeutet worden[1]) als mit doppelten Elektronensprüngen im Atom zusammenhängend. Es wird z. B. in einem Absorptionsakt ein K-Elektron und ein M-Elektron aus dem Atom entfernt. Dies würde eine sprunghafte Zunahme des Absorptionskoeffizienten bedingen, die sich als eine Art Nebenkante an der kurzwelligen Seite der Hauptkante äußern würde. In der Tat hat Lindsay versucht, die Feinstruktur bei den K-Kanten der Elemente Ca—Zn in dieser Weise restlos zu deuten.

Obwohl man die Möglichkeit derartiger doppelter Elektronenübergänge sicher nicht von vornherein leugnen kann, ergeben sich für eine solche Deutung der Feinstruktur zunächst verschiedene Schwierigkeiten:

[1]) G. A. Lindsay u. H. R. Vonhees, Phil, Mag. **6**, 910, 1928; B. Kievit u. G. A. Lindsay, Phys. Rev. **36**, 648, 1930.

1. Das allgemeine Aussehen der Feinstruktur. Was man tatsächlich beobachtet (s. die Figuren), wenn man nach größeren Frequenzen geht, ist nicht an bestimmten Stellen eine plötzliche Zunahme der Absorption, gefolgt von einer langsamen Abnahme, wie man dies in Analogie mit dem Verhalten bei der Hauptkante erwarten möchte, sondern die Zunahme der Absorption findet allmählich statt in einem mindestens ebenso breiten Frequenzgebiet wie die darauf folgende Abnahme.

2. Die geringe Wahrscheinlichkeit der doppelten Elektronensprünge, verglichen mit den bisweilen relativ großen Schwankungen in der Absorption (bei Eisen bis 19%, s. S. 195). Diese Schwierigkeit ist um so peinlicher, wenn man bedenkt, daß man für eine detaillierte Deutung der Feinstruktur in obiger Weise auch dreifache Elektronensprünge von nicht wesentlich geringerer Wahrscheinlichkeit als die doppelten Elektronensprünge annehmen muß. Überhaupt bekommt man dadurch:

3. einen solchen Reichtum von Deutungsmöglichkeiten, die ohnehin schon ziemlich zahlreich sind, daß die Beweiskraft für diese Deutung auch bei einer leidlichen Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Zahlen nur äußerst gering ist.

4. Die Tatsache, daß man bei absorbierenden einatomigen Gasen, wo der Effekt als reiner Atomeffekt hätte auftreten sollen, niemals einen solchen hat auffinden können[1]).

5. Die Temperaturempfindlichkeit der Feinstruktur, welche zum ersten Male von Hanawalt[2]) nachgewiesen wurde. Hanawalt zeigte, daß bei Temperaturerhöhung des Eisens die Maxima und Minima weniger ausgeprägt werden und sogar bei etwa 800° C praktisch verschwunden sind.

Obige Tatsachen zusammen zeigen ganz deutlich, daß man auf dem Standpunkt der doppelten Elektronenübergänge keine allgemeine Theorie der Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten zu erwarten hat.

In dieser Hinsicht steht es ganz anders mit der von Kronig[3]) vorgeschlagenen Deutung. In einem periodischen Kraftfeld eines Kristallgitters kann ein Elektron sich zwar in jeder Richtung, aber nicht mit jeder

---

[1]) Argon: D. Coster u. J. H. v. d. Tuuk, ZS. f. Phys. **37**, 367, 1926. Krypton, Xenon, Zinkdampf, Quecksilberdampf: J. D. Hanawalt, Phys. Rev. **37**, 715, 1931. Die von Coster und v. d. Tuuk bei Argon nachgewiesene Feinstruktur, welche in ganz geringer Entfernung von der Kante (entsprechend etwa 2 Volt) auftritt, ist von ganz anderer Art. Sie hängt zusammen mit den verschiedenen optischen Bahnen, welche für das aus der *K*-Schale entfernte Elektron offenstehen.

[2]) J. D. Hanawalt, ZS. f. Phys. **70**, 293, 1931.

[3]) R. de L. Kronig, ebenda, S. 317.

beliebigen Geschwindigkeit bewegen. Das Energiespektrum besteht aus Zonen zugelassener Geschwindigkeiten, getrennt durch Zonen verbotener Geschwindigkeiten[1]). Diese Zonen sind für kristallographisch verschiedene Richtungen im Kristallgitter verschieden. Ein Elektron, das durch Absorption eines Röntgenquants z. B. aus der K-Schale herausgehoben wird, soll in eine dieser erlaubten Geschwindigkeitsbereiche übergeführt werden. Das Absorptionsspektrum an der kurzwelligen Seite der Kante würde also abwechselnd aus Gebieten endlicher Absorption und Gebieten, wo die Absorption in der betreffenden Schale Null ist, bestehen. Da die ausgelösten Photoelektronen im praktischen Falle jede beliebige Richtung im Kristallgitter haben können, wird dabei über die Richtung integriert und es bleiben nur die beobachteten Absorptionsschwankungen übrig. Im Lichte dieser Theorie verschwinden oben genannte Schwierigkeiten ganz, die unter 4. und 5. genannten Tatsachen werden unmittelbar von ihr gefordert.

§ 2. Wir haben nun versucht, die Konsequenzen der Kronigschen Theorie weiter experimentell zu prüfen und werden darüber im folgenden berichten. In unserer früheren Arbeit[2]) haben wir gezeigt, daß ein charakteristischer Unterschied zwischen der Größe der Schwankungen bei der Kupfer- und der Zink-K-Kante besteht, und wir haben diesen mit dem Unterschied im Schmelzpunkt dieser Metalle in Zusammenhang gebracht. Die Periodizität des Gitterpotentialfeldes wird nämlich von der Wärmebewegung gestört, und dadurch werden die erlaubten und verbotenen Geschwindigkeitsbereiche verschmiert, wodurch der Unterschied zwischen den Maximis und Minimis der Absorption geringer wird. Die Störung durch die Wärmebewegung wird um so größer sein, je näher man an den Schmelzpunkt der Substanz heranrückt. Bei Zimmertemperatur wird die Störung im Falle des Zinks (Schmelzpunkt 420° C) also größer sein als im Falle des Kupfers (Schmelzpunkt 1080° C) und im Falle des Galliums (Schmelzpunkt 35° C) größer als bei Zink. In der Tat haben wir nachweisen können, daß die Schwankungen im Absorptionskoeffizienten im fraglichen Gebiet bei Kupfer etwa doppelt so groß sind wie bei Zink, während, was Gallium betrifft, bemerkt werden kann, daß es Kievit und Lindsay[3]), die sehr schöne Feinstrukturen bei Ca bis Zn beobachteten, nicht gelungen ist, bei Ga irgendeine Feinstruktur zu finden.

Wir haben nun unter denselben Bedingungen, wie in unserer früheren Arbeit erläutert, auch die K-Kante des Eisens aufgenommen (s. Fig. 1).

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928.
[2]) D. Coster u. J. Veldkamp, ebenda **70**, 306, 1931.
[3]) B. Kievit u. G. Lindsay, Phys. Rev. **36**, 648, 1930.

Diese Kante wurde von Hanawalt[1]) bei seiner Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Feinstruktur benutzt. Seine Aufnahmen geben aber die richtige Sachlage nicht gut wieder, da er mit stillstehendem Kristall arbeitete und die auffallende Strahlung nicht wie bei unseren Aufnahmen im ganzen Wellenlängengebiet dieselbe Intensität, sondern etwa in der Mitte der Platte die größte Intensität hatte und nach beiden Seiten schnell schwächer wurde. Doch kann man an seinen Photometerkurven schon dieselben Maxima und Minima wie in der Fig. 1 erkennen.

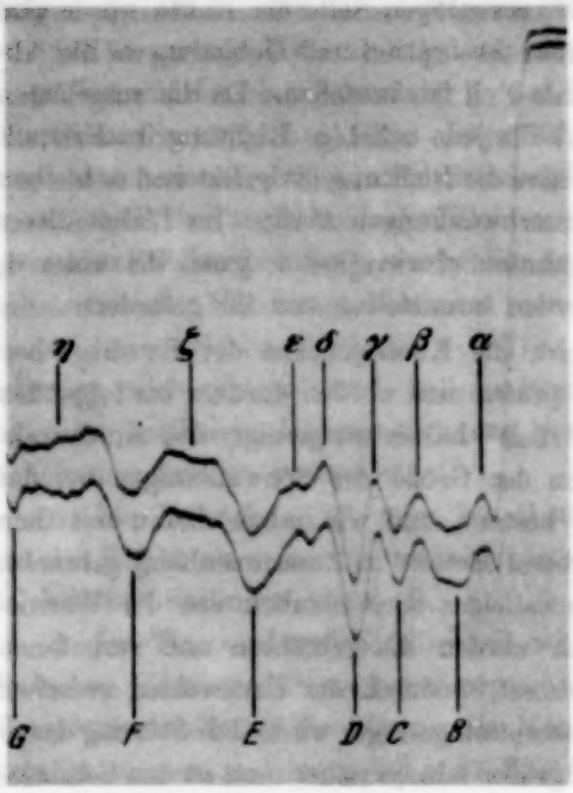


Fig. 1. *K*-Kante des Eisens.
Die kürzeren Wellenlängen liegen hier wie bei allen anderen Figuren nach links. Ganz rechts sieht man erst ein plötzliches Absinken der Photometerkurve, welches durch eine Schwärzungsabnahme (Hauptkante) bedingt wird. Dann nach links gehend sieht man im Mittel wieder eine Zunahme der Schwärzung (λ^3-Gesetz). Hierüber superponiert sind die Maxima der Schwärzung α, β usw. (Minima des Absorptionskoeffizienten) und die Minima (Maxima des Absorptionskoeffizienten) *B*, *C* usw. Die Platte wurde, wie auch die meisten folgenden Platten, an zwei verschiedenen Höhestellen durchphotometriert.

Wir haben davon abgesehen, die Größe des Absorptionskoeffizienten in den Maximis und Minimis zu bestimmen, so wie wir dies in unserer früheren Arbeit bei Kupfer und Zink getan haben, da dies eine sehr zeitraubende Arbeit ist und den erhaltenen Zahlen doch kein direkter physikalischer Sinn zukommt. Wir haben uns hier damit begnügt, die *Lage* der Maxima und Minima relativ zu der Hauptkante und den größten auftretenden relativen Unterschied in den aufeinanderfolgenden Maximis und Minimis des Absorptionskoeffizienten anzugeben. Die Lage der Maxima und Minima bei der Eisen-*K*-Kante gibt die Tabelle 1. Die Minima des Absorptionskoeffizienten (d. h. die Maxima der Schwärzung in der Fig. 1) werden hier wie in allen

[1]) J. D. Hanawalt, ZS. f. Phys. 70, 293, 1931.

folgenden Fällen mit griechischen Buchstaben, die Maxima des Absorptionskoeffizienten (die Minima in der Schwärzung) mit lateinischen Buchstaben angedeutet.

Tabelle 1. Abstände von der Hauptkante der Maxima (B, C usw.) und der Minima (α, β usw.) des Absorptionskoeffizienten bei der K-Kante des Eisens.

	X-E.	Volt		X-E.	Volt
α	4,7	20	*ε*	33,8	144
B	10,4	44	*E*	40,2	172
β	14,3	61	*ζ*	49,3	211
C	18,2	78	*F*	58,4	249
γ	20,8	89	*η*	70,0	295
D	24,6	105	*G*	78,0	330
δ	29,2	125			

Wenn man die Fig. 1 mit der Absorptionskante von Kupfer (Fig. 11) vergleicht, so sieht man schon auf den ersten Blick, daß bei Eisen die Schwankungen im Absorptionskoeffizienten größer sind als bei Kupfer. In der Tat fanden wir in derselben Weise wie früher für den größten Unterschied (zwischen *D* und *δ* in der Fig. 1) 19%, während er beim Kupfer 18% betrug. Dies ist also im Einklang mit unserer Vermutung, daß die Feinstruktur im allgemeinen um so mehr ausgeprägt ist, je höher die Schmelztemperatur der betreffenden Substanz liegt. Auch die weiter in § 4 zu besprechenden Feinstrukturen in den *L*-Kanten von Pt und Au gehen in derselben Richtung. Die Schwankungen sind bei Pt mit seinem viel höheren Schmelzpunkt etwa anderthalb bis zweimal so groß wie bei Au (s. die Figuren 9 und 10).

§ 3. Hanawalt[1]) hat gezeigt, daß die Feinstruktur bei Eisen bei höheren Temperaturen viel weniger ausgeprägt wird und sogar bei etwa 800° C beinahe verschwunden ist. Aus seinen Kurven sieht man z. B., daß ein sehr ausgeprägtes Maximum der Absorption (in unserer Fig. 1 bei *D*), entsprechend einem Abstand von 105 Volt von der Hauptkante bei 600° C, obwohl etwas schwächer, doch noch sehr deutlich vorhanden ist; bei 770° C hingegen ist dasselbe Maximum fast ganz verschwunden. Sogar ein Minimum bei 20 Volt Differenz mit der Hauptkante (in unserer Fig. 1 bei α) ist bei 840° C schon sehr viel schwächer geworden.

Daß eine Temperaturerhöhung die Schwankungen des Absorptionskoeffizienten verringert, ist, wie oben erwähnt, eine unmittelbare Konsequenz der Kronigschen Theorie. Was zunächst etwas befremdet, ist die Tatsache, daß bei Eisen schon so weit unterhalb des Schmelzpunktes

[1]) J. D. Hanawalt, ZS. f. Phys. **70**, 293, 1931.

die Feinstruktur fast verschwindet. Es schien uns deshalb erwünscht, die Wirkung der Temperatur auch bei anderen Elementen zu studieren.

Wir haben diese Frage vorläufig nur bei Zn untersucht. Es wurde im Spektrographen zwischen Kristall und Spalt ein Ofen angebracht, worin die Zinkfolie sich befindet. Dieser Ofen (s. Fig. 2) wurde elektrisch geheizt; die Temperatur wurde mittels eines Thermoelements bestimmt. Um den Kristall im Spektrographen nicht zu gefährden, wurde die Außenseite des Ofens mittels strömenden Wassers gekühlt. Es wurden bei sechs verschiedenen Temperaturen Aufnahmen gemacht. Um etwaige Oxydation des Zinks soviel wie möglich zu vermeiden, wurde der Ofen, der beiderseits mit einer Folie aus Cellophan für den Zutritt der Strahlung verschlossen war, mit Stickstoff gefüllt. In der Tat waren nach der Erwärmung keine Änderungen der äußeren Beschaffenheit der Folie zu spüren. Überdies überzeugten wir uns durch eine Kontrollaufnahme bei niedriger Temperatur, daß die Feinstruktur durch den Prozeß der Erwärmung sich nicht geändert hatte.

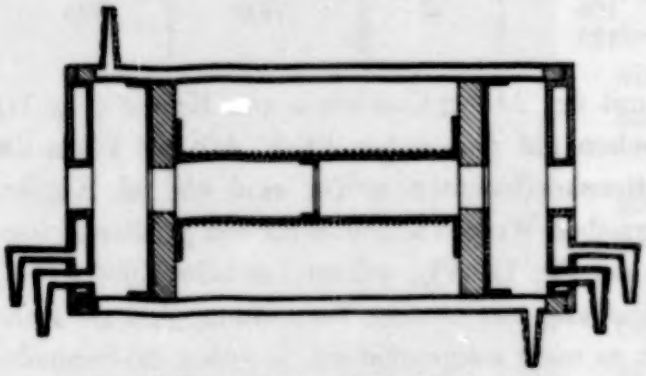


Fig. 2. Ofen zur Erwärmung der Zinkfolie.

Aus einem Vergleich der Fig. 3, 4, 5, 6, 7 und 8 sieht man nun, daß bei 130° C noch gar keine merkbare Änderung der Feinstruktur eingesetzt hat. Man muß jedoch bedenken, daß wegen der Kornstruktur der photographischen Platte die wirklichen Änderungen schon ziemlich groß sein müssen (z. B. etwa 20 % der Differenz zwischen Maximis und darauffolgenden Minimis), bevor man sie als solche erkennt. Bei 250° ist das Minimum der Absorption ε (auf 228 Volt von der Kante) noch deutlich zu sehen[1]), es scheint aber etwas weniger ausgeprägt zu sein; in den näher bei der Kante befindlichen Maximis und Minimis ist die Änderung jedenfalls so klein, daß sie sich der Beobachtung entzieht. Bei 300° C ist auch schon das folgende Minimum der Absorption δ (auf 154 Volt Abstand von der Kante) deutlich weniger ausgeprägt. Bei 390° C ist auch γ schon schwächer geworden, die folgenden Maxima und Minima auf einer Entfernung von

[1]) Die Abstände der Maxima und Minima der Absorption von der Hauptkante bei Zn sind zusammengestellt in Tabelle 2 unserer früheren Arbeit (ZS. f. Phys. **70**, 306, 1931).

weniger als 75 Volt von der Kante sind offenbar nahezu normal, auch bei 405° C benimmt sich das erste Maximum (A) und das erste Minimum (α), das eine Entfernung von 24 Volt von der Hauptkante hat, noch immer nahezu normal. Was sich also beim Eisen weit unterhalb des Schmelzpunktes bei etwa 800° abspielt, geschieht noch nicht einmal so nahe am

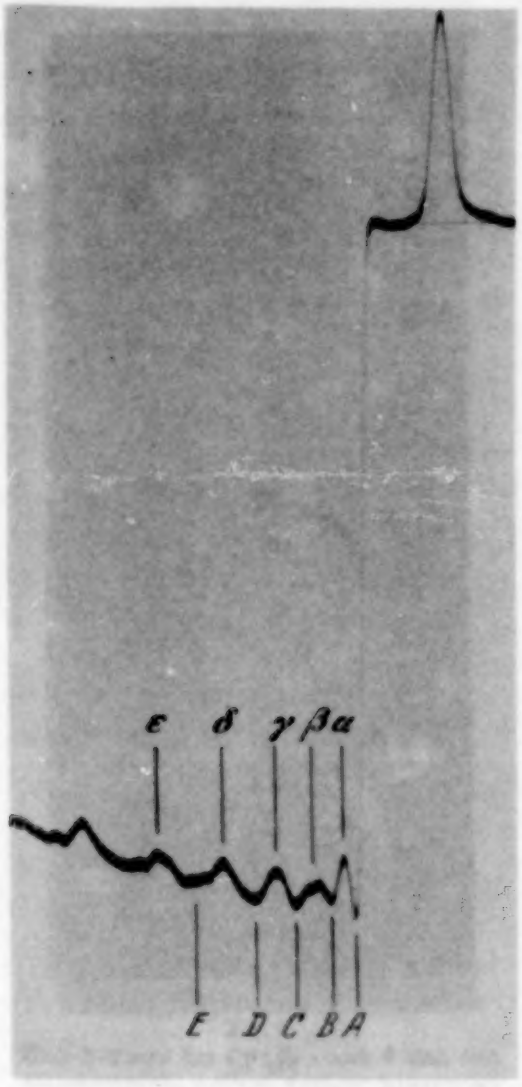


Fig. 3.

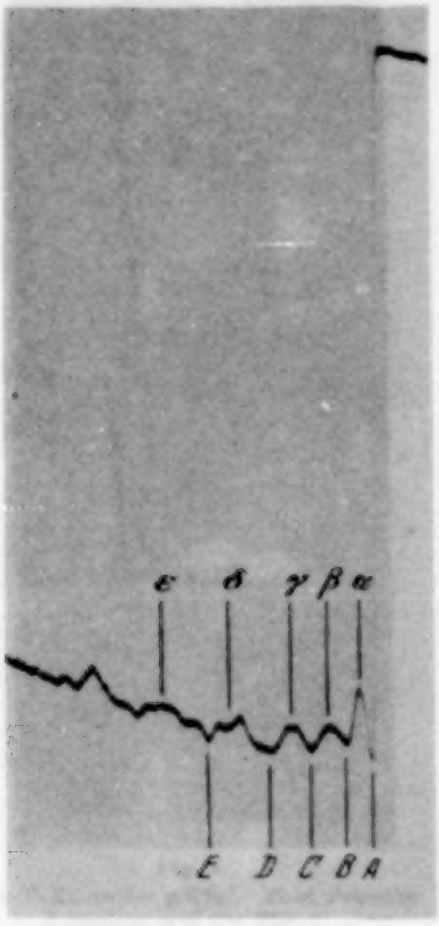


Fig. 4.

Fig. 3. Zink-K-Kante bei 18° C. Diese und die weiteren Zinkplatten wurden mit derselben Zinkfolie von 12,8 μ Dicke aufgenommen. Die Hg-$L\alpha_1$-Linie ist deutlich zu erkennen. (In der Figur die Erhebung links von ε.) Die Hg-$L\alpha_2$-Linie fällt mit ε zusammen. Da sie aber neunmal so schwach wie die $L\alpha_1$-Linie ist, würde sie allein kaum eine Erhebung in der Photometerkurve geben. Das Minimum des Absorptionskoeffizienten ε ist also reell. Bei den Fig. 3 und 4 wurden die Platten einmal, bei den Fig. 5, 6, 7 und 8 wurden sie zweimal (an zwei verschiedenen Höhestellen) durchphotometriert.

Fig. 4. Zink-K-Kante bei 130° C, nahezu wie Fig. 3.

Schmelzpunkt wie 405° C im Falle des Zinks (Schmelzpunkt 420° C). Solange nicht mehr Metalle auf dasselbe Verhalten hin untersucht sind, läßt sich wenig über die Ursache dieses Unterschiedes aussagen. Es ist nicht unmöglich, daß die großen Änderungen bei Eisen in der Nähe von 800° C

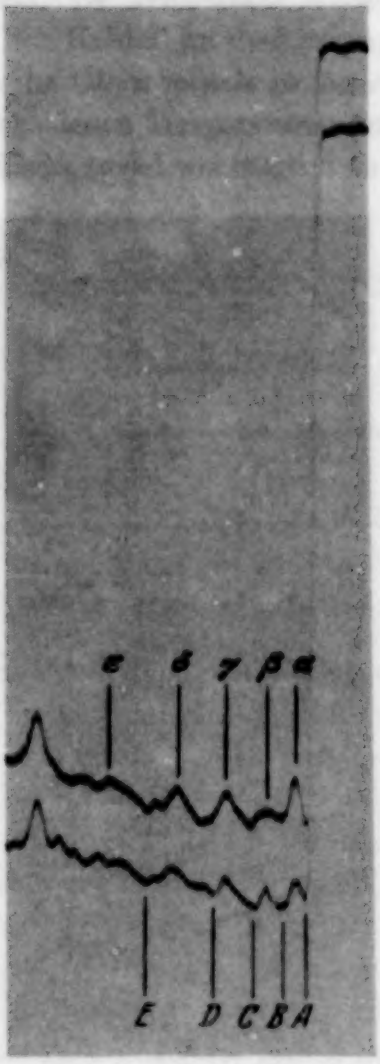


Fig. 5.

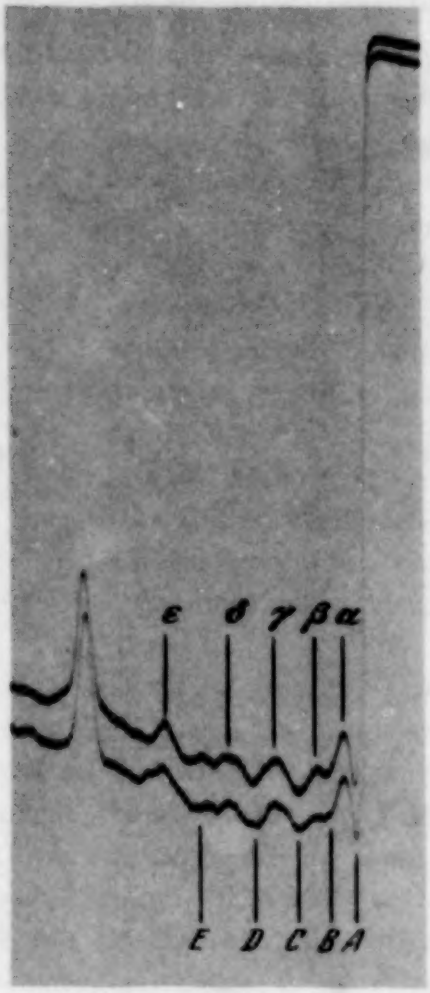


Fig. 6.

Fig. 5. Zink-K-Kante bei 250° C, das Minimum der Absorption δ (Maximum in der Schwärzung) ist hier weniger ausgeprägt.

Fig. 6. Zink-K-Kante bei 300° C. Leider sind hier die $L\alpha_1$- und die $L\alpha_2$-Linie des Quecksilbers ziemlich stark, so daß die Erhebung ε scheinbar zugenommen hat. Die Erhebung δ (Minimum der Absorption) ist aber deutlich weniger ausgesprochen als bei den Fig. 3, 4 und 5.

mit dem Überschreiten des Curiepunktes (769° C) zusammenhängen. Es wäre dann interessant, zu wissen, wie die Absorptionskante bei noch höheren

Temperaturen aussieht, in dem Gebiet des reinen γ-Eisens. Versuche, dies näher aufzuklären, sind im Gange.

§ 4. Es schien uns interessant, auch die Feinstrukturen einiger L-Kanten mit derselben Anordnung zu untersuchen. Wir haben dafür Platin und Gold gewählt, da deren L-Kanten in einem bequem zugänglichen Gebiet

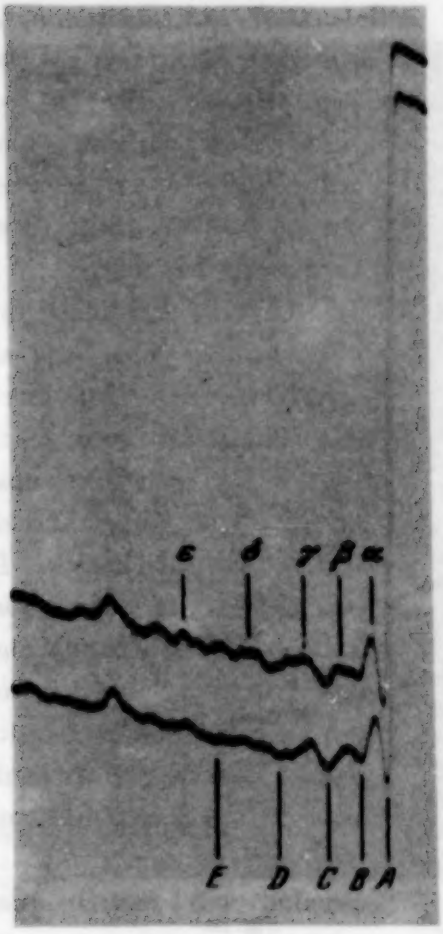


Fig. 7.
Zink-K-Kante bei 390° C, ε und δ sind fast verschwunden, γ etwas weniger ausgeprägt als bei den Fig. 6, 5, 4 und 3.

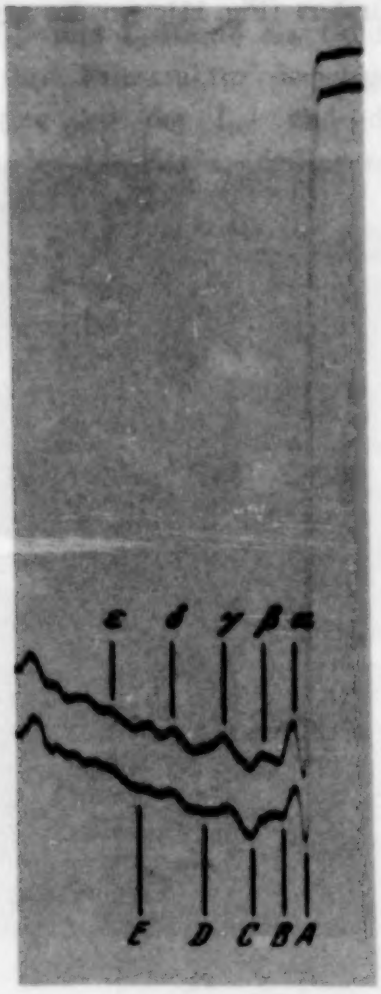


Fig. 8.
Zink-K-Kante bei 405° C. Fast dasselbe Aussehen wie die Fig. 7.

liegen und diese Metalle sich leicht zu dünnen Blättchen auswalzen lassen. Bei beiden haben wir eine Feinstruktur nachweisen können (s. die Fig. 9 und 10). Wir haben die größte der relativen Änderungen des Absorptionskoeffizienten bei beiden abgeschätzt (zwischen D und δ in den Fig. 9 und 10). Sie beträgt bei Au etwa 1,5, bei Pt etwa 2,5% des Absorptionskoeffizienten.

Wie schon in § 2 bemerkt wurde, ist dieser Unterschied in Übereinstimmung mit der allgemeinen Regel: je höher der Schmelzpunkt, um so mehr ausgeprägt sind die Schwankungen im Absorptionskoeffizienten.

Außerdem sieht man, daß diese Schwankungen viel kleiner sind als im Falle der K-Kante des Kupfers, das nahezu denselben Schmelzpunkt hat wie Gold. Zum Vergleich geben wir noch einmal die K-Kante des Kupfers (Fig. 11), wo die größte der Schwankungen etwa 13% beträgt.

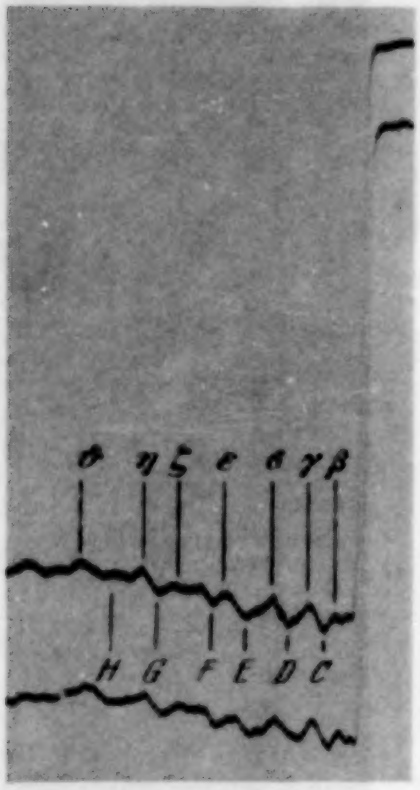


Fig. 9.
L_{III}-Kante des Platins, aufgenommen mit einer Platinfolie von 7,2 μ Dicke.

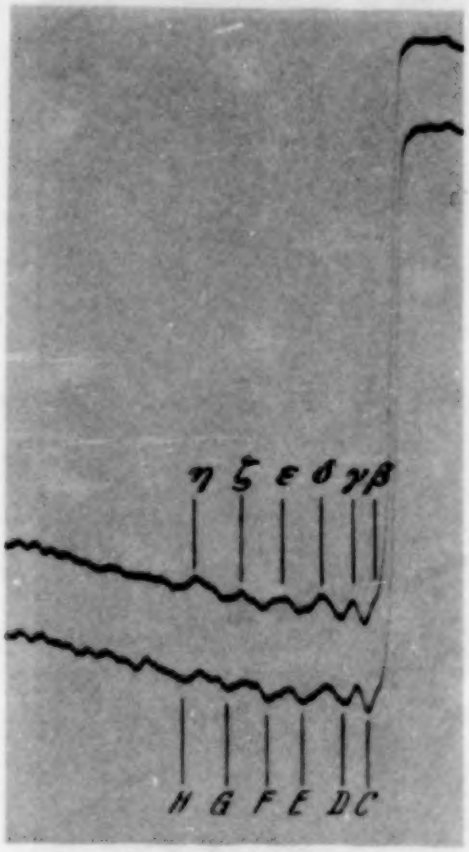


Fig. 10.
L_{III}-Kante des Goldes, aufgenommen mit einer Goldfolie von 8,5 μ Dicke.

Für einen exakten Vergleich ist es nötig, die oben gegebenen Zahlen noch etwas zu reduzieren, da der K-Sprung bei Kupfer viel größer ist (etwa 8) als der Sprung bei der L_{III}-Kante des Goldes und des Platins (etwa 2,2). Wir haben also die Schwankungen zu bestimmen als Änderungen in den Teilabsorptionen (bei Kupfer der K-, bei Au und Pt der L_{III}-Absorption). Wir finden sodann für Kupfer $\frac{8}{7} \cdot 13 = 15\,\%$, für Gold $\frac{2,2}{1,2} \cdot 1,5 = 2,8\,\%$

und für Platin $\frac{2{,}2}{1{,}2} \cdot 2{,}5 = 4{,}6\,\%$ in der bezüglichen Teilabsorption. Wir bekommen also, wenn wir Cu und Au, die ungefähr denselben Schmelzpunkt haben, miteinander vergleichen, einen noch immer sehr großen Unterschied, und zwar sind für Cu die Schwankungen in der Absorption etwa fünfmal so groß wie bei Gold. Wir werden auf diesen Sachverhalt in § 5 zurückkommen.

Weiter haben wir noch versucht, die L_{II}- und L_{I}-Kante des Goldes aufzunehmen, um festzustellen, inwieweit ihre Feinstruktur derjenigen der L_{III}-Kante ähnlich ist. Die Sprungwerte bei der L_{II}- und der L_{I}-Kante sind aber so viel geringer als bei der L_{III}-Kante, daß es uns nicht möglich war, eine Feinstruktur einwandfrei festzustellen.

In den Tabellen 2, 3 und 4 sind die Abstände der Maxima und Minima in bezug auf die Hauptkante für Kupfer (K-Kante) und Gold und Platin (L_{III}-Kante) zusammengestellt. Wie in § 1 bemerkt wurde, korrespondieren diese Maxima und Minima der Absorption mit den erlaubten und verbotenen Energiezonen des „freien" Elektrons. Nach der Kronigschen Theorie fallen für ein eindimensionales Gitter die höheren der verbotenen Energiezonen (die sehr schmal sind) praktisch mit den Energiewerten

$$W_n = \frac{n^2 h^2}{8 m a^2} \qquad (1)$$

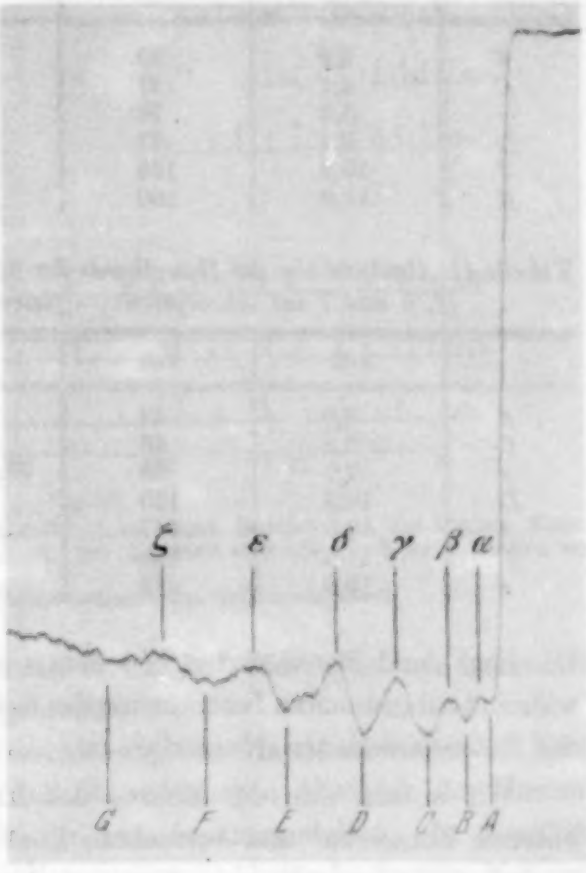


Fig. 11.
K-Kante des Kupfers, aufgenommen mit einer Kupferfolie von 10 μ Dicke.

zusammen, wenn man den Nullpunkt der Energie so definiert, daß das mittlere Potential im Gitter Null ist. Hier ist m die Masse des Elektrons, h die Plancksche Konstante, a die Gitterkonstante und n eine ganze Zahl.

Tabelle 2. Abstände von der Hauptkante der Maxima (A, B usw.) und der Minima (α, β usw.) des Absorptionskoeffizienten bei der K-Kante des Kupfers.

	X-E.	Volt		X-E.	Volt
A	2,7	17	*δ*	25,9	170
α	4,0	26	*E*	33,6	220
B	6,2	40	*ε*	38,6	250
β	8,6	56	*F*	45,7	299
C	12,4	82	*ζ*	52,1	340
γ	16,6	108	*G*	59,7	390
D	21,8	144			

Tabelle 3. Abstände von der Hauptkante der Maxima (C, D usw.) und der Minima (β, γ usw.) des Absorptionskoeffizienten bei der Au-L_{III}-*Kante.*

	X-E.	Volt		X-E.	Volt
β	2,9	33	*ε*	16,0	186
C	4,1	47	*F*	19,7	230
γ	6,3	72	*ζ*	23,0	269
D	8,4	97	*G*	25,8	303
δ	10,9	126	*η*	29,4	345
E	13,8	160	*H*	32,0	378

Tabelle 4. Abstände von der Hauptkante der Maxima (C, D usw.) und der Minima (β, γ usw.) des Absorptionskoeffizienten bei der Pt-L_{III}-*Kante.*

	X-E.	Volt		X-E.	Volt
β	3,8	44	*F*	21,8	250
C	5,8	66	*ζ*	25,6	294
γ	7,7	88	*G*	29,4	338
D	10,8	125	*η*	32,0	367
δ	12,8	147	*H*	36,5	418
E	17,3	198	*ϑ*	41,6	478
ε	19,8	228			

Die Lage der höheren verbotenen Zonen ist also rein geometrisch bedingt, während zur genaueren Bestimmung der tieferen breiten Zonen eine Kenntnis des Potentialverlaufs erforderlich ist.

Wir ordnen nun die Minima des Absorptionskoeffizienten den verbotenen Zonen zu und versuchen, Formel (1) anzuwenden. Statt der Energien W_n benutzen wir deren zweite Differenzen $2\,h^2/8\,m\,a^2$, die unabhängig von n sind. Für die ersten Differenzen der Minima beim Kupfer (α, β usw.) findet man aus der Tabelle 2 bzw. 30, 52, 62, 80 und 90 Volt. Aus diesen ergibt sich für Kupfer $e\,V = \dfrac{h^2}{8\,m\,a^2}$, wo $V = 7$ Volt. Hieraus berechnet man für die Gitterkonstante $a = 2{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm, während die Kante des Elementarwürfels in Wirklichkeit $3{,}6 \cdot 10^{-8}$ cm ist. Dies braucht

uns nicht wunderzunehmen, da wir es nicht mit einem eindimensionalen Gitter, sondern mit einem dreidimensionalen flächenzentrierten, kubischen Gitter zu tun haben. Für die Elektronen, deren Impuls z. B. parallel einer der Kristallachsen gerichtet ist, dürfte die Interferenz an den (100)-Flächen besonders wichtig sein. Für diese ist die Gitterkonstante die halbe Kante des Elementarwürfels. Es ist deshalb sehr befriedigend, daß der nach (1) berechnete Wert kleiner als die Elementarwürfelkante herauskommt.

Es gibt aber noch ein anderes Mittel, die Formel (1) zu prüfen. Die Elemente Kupfer, Gold und Platin haben dieselbe Kristallstruktur (flächenzentriert kubisch). Man kann deshalb erwarten, daß für diese drei Elemente die Abstände der entsprechenden Maxima und Minima sich umgekehrt wie

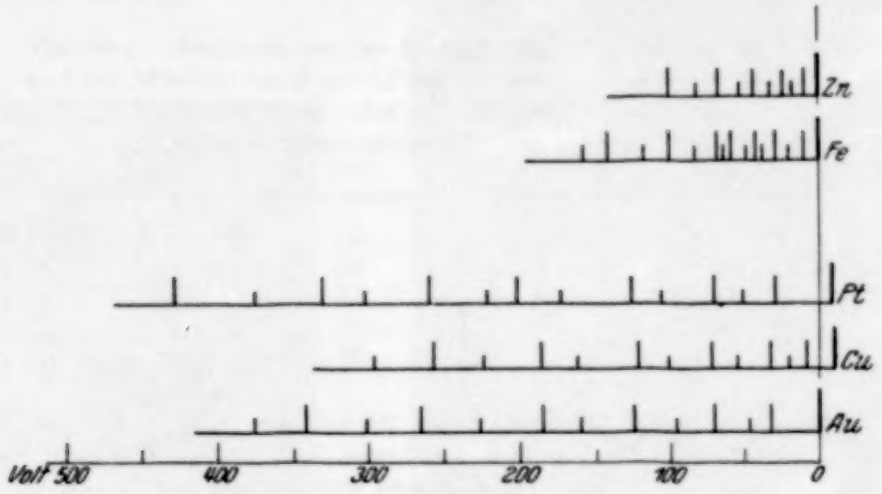


Fig. 12.

Abstände der Minima des Absorptionskoeffizienten (lange Striche) und der Maxima (kurze Striche) von der Hauptkante (dicker Strich). Die Abstände sind alle durch Multiplikation mit $\left(\frac{a_x}{a\ \text{Gold}}\right)^2$ auf die Gitterkonstante des Goldes reduziert.

die Quadrate der Gitterkonstanten verhalten. Diese Sachlage haben wir in der Fig. 12 zum Ausdruck gebracht.

Wenn wir eine relative Verschiebung der Hauptkante mit in Kauf nehmen wollen, so finden wir, daß die reduzierten Abstände der Maxima und Minima innerhalb der Fehlergrenzen zusammenfallen. In derselben Fig. 12 haben wir oben auch die reduzierten Abstände für die K-Kante des Zinks und des Eisens, die beide mit großer Genauigkeit bekannt sind, eingetragen. Diese Elemente haben eine andere Kristallstruktur (Zink ist hexagonal, Eisen körperzentriert kubisch). Dementsprechend sehen die Feinstrukturen bei diesen Elementen prinzipiell anders aus.

Was nun die Verschiebung der Hauptkante relativ zu den Maximis und Minimis der Absorption betrifft, so beträgt diese jedenfalls weniger als

10 Volt. Diese Verschiebung muß mit dem Zustand in der äußeren Elektronenhülle, welche für jedes Element individuell verschieden ist, zusammenhängen. Bei Fe und Zn, wo keine Anhaltspunkte für eine eventuelle Verschiebung der Hauptkante vorhanden waren, haben wir diese zusammenfallend mit der Hauptkante für Gold in die Fig. 12 eingezeichnet.

§ 5. Was besonders gegen die Deutung der Feinstruktur als zusammenhängend mit doppelten Elektronenübergängen außer den schon in § 1

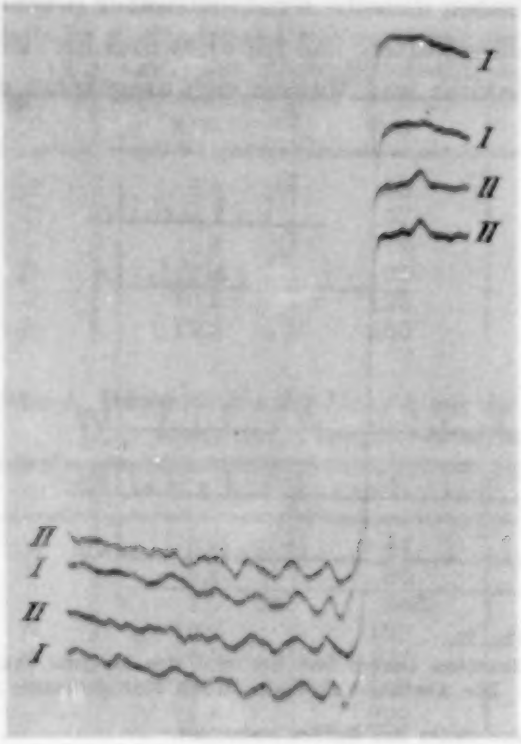


Fig. 13.
Au-L_{III}-Kante. Die beiden Kurven I sind von einer Platte, welche mit einer absorbierenden Folie aus reinem Gold von 8,5 μ Dicke aufgenommen ist, die beiden Kurven II sind von einer Platte mit einer Folie von 10 μ Dicke aus Au-Cu-Mischkristall aufgenommen.

Fig. 14.
Cu-K-Kante, aufgenommen mit absorbierender Folie aus Au-Cu-Mischkristall. Die Zunahme der Schwärzung links von δ hat eine ganz triviale Ursache: während einer Nacht hat der Drehkristall lange Zeit stillgestanden.

genannten Schwierigkeiten spricht, ist die Tatsache, daß die Feinstruktur vom Kristallverband stark beeinflußt wird. Die Energie, welche mit der Kristallbildung verknüpft ist, ist von der Größenordnung von einigen Volt. Doch findet man, daß die Lage der weiter von der Kante befindlichen Maxima und Minima durch die Aufnahme in einen anderen Kristallverband über das Zehnfache der Gitterenergie verschoben werden kann. Besonders schön trat dies zutage bei einer Untersuchung der Gold-L_{III}-Kante, einmal mit

Hilfe einer reinen Goldfolie von 8,5 μ Dicke, das andere Mal mit Hilfe einer Folie von 10 μ Dicke aus einem Au-Cu-Mischkristall aufgenommen[1]). Jede der beiden Platten wurde zweimal durchphotometriert, die erhaltenen Photometerkurven sind in der Fig. 13 zusammen reproduziert. Man sieht deutlich, daß die Maxima und Minima der Kurve II von den entsprechenden der Kurve I immer weiter nach kurzen Wellenlängen hin abliegen, je mehr man sich von der Kante entfernt. Beim dritten Minimum der Absorption, von der Kante ab gerechnet, beträgt diese Differenz sogar etwa 25 Volt.

Die Fig. 14 gibt die Cu-K-Kante mit derselben Folie aus Au-Cu-Mischkristall aufgenommen. Die Tabellen 5 und 6 enthalten die Lagen der Maxima und Minima der Absorption relativ zu der Hauptkante Au-L_{III} bzw. Cu-K in Volt.

Tabelle 5. Abstände von der Hauptkante der Maxima (B, C usw.) und der Minima (α, β usw.) des Absorptionskoeffizienten bei der Cu-*K-Kante des Mischkristalls* Cu—Au.

	Volt		Volt
α	20	D	127
B	33	δ	156
β	53	E	190
C	70	ε	238
γ	98	F	266

Tabelle 6. Abstände von der Hauptkante der Maxima (D, E usw.) und der Minima (γ, δ usw.) des Absorptionskoeffizienten bei der Au-L_{III}-*Kante des Mischkristalls* Au—Cu.

	Volt		Volt
γ	76	ε	213
D	114	F	251
δ	137	ζ	296
E	175	G	335

Die Fig. 15 zeigt, daß diese Maxima und Minima bei Au an derselben Stelle liegen wie bei Cu, wenn man eine relative Verschiebung der Hauptkanten wie bei der Fig. 12 mit in Kauf nimmt. Man kann also schließen, daß die Energieniveaus, zu denen das K-Elektron des Kupfers oder das L-Elektron des Goldes gehoben werden kann, dieselben sind, wie man dies nach der Kronigschen Theorie erwarten möchte. Daß bei Gold einige

[1]) Dieser Mischkristall von der Zusammensetzung 50 Atomproz. Au, 50 Atomproz. Cu, wo die Au- und Cu-Atome regelmäßig in einem tetragonalen Gitter angeordnet sind, war uns in dankenswerter Weise von Herrn Prof. G. Borelius in Stockholm überlassen.

Maxima und Minima nahe bei der Hauptkante fehlen, ist größtenteils der geringeren Voltdispersion bei Gold wegen der kürzeren Wellenlänge des entsprechenden Gebiets zuzuschreiben. In der Tat zeigt die Photometerkurve bei Gold, daß sehr wahrscheinlich noch ein nicht aufzulösendes Minimum der Absorption ganz nahe an der Hauptkante liegt. Wir haben

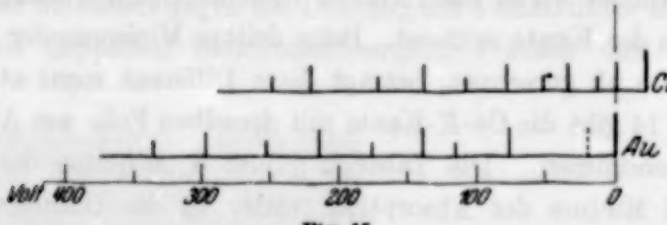


Fig. 15.
Maxima (kurze Striche) und Minima (lange Striche) des Absorptionskoeffizienten bei der Au-L_{III}-Kante und der Cu-K-Kante, beide mit Au-Cu-Mischkristall aufgenommen.

dies in der Figur durch eine gestrichelte Linie angedeutet. Auch daß die Maxima und Minima bei Gold sich etwas weiter von der Hauptkante entfernt fortsetzen, hat wahrscheinlich dieselbe Ursache. Die Maxima und Minima werden ganz in Übereinstimmung mit Kronigs Theorie weiter von der Hauptkante entfernt immer breiter. Sie werden zu gleicher Zeit weniger ausgeprägt. Bei Gold sind sie nun gerade wegen der geringeren Dispersion leichter zu erkennen und sind etwas weiter ausgemessen.

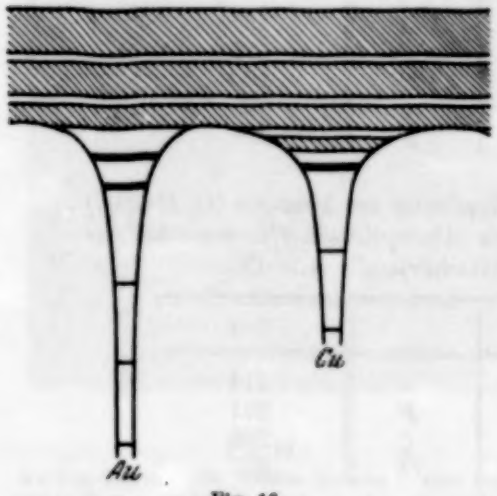


Fig. 16.
Verbotene und erlaubte Energiezonen im Au-Cu-Mischkristall. Die erlaubten Zonen sind schraffiert. Dazwischen befinden sich die verbotenen Zonen.

Die relative Verschiebung der Hauptkanten bei Gold und Kupfer im Au-Cu-Mischkristall muß mit einer Lage der verbotenen und erlaubten Energiezonen in diesem Kristall zusammenhängen, wie in der Fig. 16 schematisiert.

In der Grenze bei unendlich großer Gitterkonstante sind die Energieniveaus von Au und Cu ganz getrennt. Bei Annäherung der Atome werden sie allmählich in die Energieniveaus des Gitters übergehen. Die niedrigeren Niveaus werden fast denselben Wert behalten wie die Niveaus des einzelnen Cu- bzw. Au-Atoms, die höheren werden immer mehr verbreitert, während die an die Kanten anschließenden Kontinua sich in die erlaubten Energiezonen des Gitters aufspalten. Für die Übergänge eines Elektrons eines

inneren Niveaus nach einem höheren Niveau werden Regeln gelten, die noch einigermaßen an die Übergänge im freien Atom erinnern. So kann man sich vorstellen, daß das K-Elektron des Kupfers zu einer bestimmten Energiezone gehoben werden kann, während ein Übergang des L-Elektrons des Goldes zu derselben Zone sehr unwahrscheinlich ist, wie es tatsächlich vom Experiment gefordert wird. Dies ist in der Fig. 16 dadurch versinnbildlicht, daß diese Energiezone als zugehörig zu Kupfer eingezeichnet ist.

Die Aufnahmen mit dem Mischkristall geben uns nun die Möglichkeit, auch der Lösung einer anderen Frage etwas näher zu kommen. Wie in

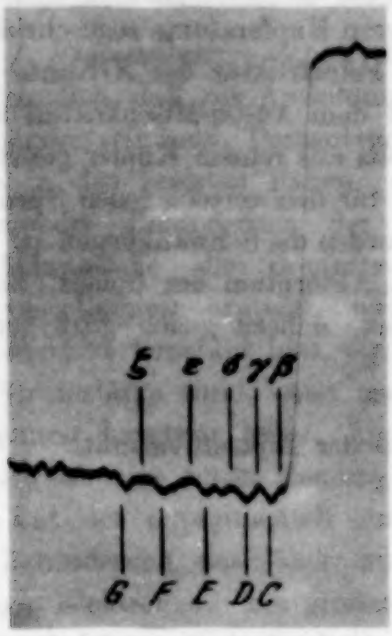


Fig. 17.
L_{III}-Kante aufgenommen mit einer Goldfolie von 6 μ Dicke.

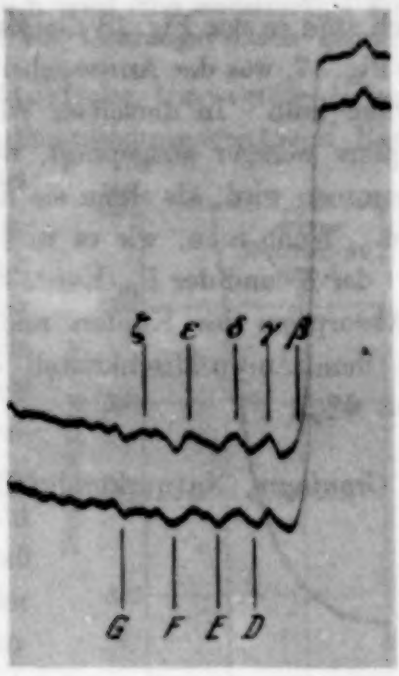


Fig. 18.
Au-L_{III}-Kante aufgenommen mit einer Folie aus Au-Cu-Mischkristall von 10 μ Dicke.

§ 4 schon erwähnt wurde, sind die Schwankungen im Absorptionskoeffizienten bei der K-Kante des Kupfers etwa fünfmal so groß wie bei der L_{III}-Kante des Goldes. Es erhebt sich nun die Frage, ob dieser große Unterschied mit der Tatsache zusammenhängt, daß bei dem einen Element die Feinstruktur der K-Kante, beim anderen Element die der L_{III}-Kante bestimmt wurde, oder ob der Unterschied einfach dadurch verursacht wird, daß Gold eine viel höhere Atomnummer hat als Kupfer. Man könnte die Frage dadurch entscheiden, daß man beim selben Element einmal die K-Kante, einmal die L_{III}-Kante auf ihre Feinstruktur untersuchte. Wir hoffen das in unseren weiteren Versuchen in dieser Weise zu tun, es

sind aber dafür noch verschiedene experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden.

Wir meinen aber, daß schon jetzt aus unseren Aufnahmen mit dem Au-Cu-Mischkristall geschlossen werden kann, daß die Atomnummer einen sehr großen Einfluß hat, und wir halten es für wahrscheinlich, daß dadurch der Unterschied zwischen Cu-K-Kante und Au-L_{III}-Kante restlos erklärt werden kann. Der große Einfluß der Atomnummer in dieser Hinsicht geht deutlich aus einem Vergleich der Fig. 17 und 18 hervor. Bei der Aufnahme der Kante der Fig. 18 war die Goldschicht etwa von der gleichen Dicke (sogar ein wenig dünner) als bei der Aufnahme der Kante der Fig. 17. Doch sind in der Fig. 18 die Maxima und Minima viel ausgeprägter als in der Fig. 17, was der Anwesenheit der leichteren Kupferatome zugeschrieben werden muß. In derselben Weise ist die Feinstruktur der K-Kante des Kupfers weniger ausgeprägt, wenn sie mit dem Au-Cu-Mischkristall aufgenommen wird, als wenn sie mit einer Folie aus reinem Kupfer gemacht wird. Wenn man, wie es in § 4 geschah, für den verschiedenen Sprungwert der K- und der L_{III}-Kante korrigiert, werden die Schwankungen in der K-Absorption des Kupfers und in der L_{III}-Absorption des Goldes, beide mit dem Au-Cu-Mischkristall aufgenommen, nahezu gleich groß (etwa 4 bis 6%).

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijksuniversität.

(Aus dem AEG-Forschungsinstitut.)

Über die Anomalie bei der behinderten Glimmentladung.

Von **Werner Koch** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1931.)

Es wird über Versuche berichtet, die zur Klärung der von Güntherschulze aufgefundenen Anomalie unternommen wurden. Die Ergebnisse finden sich in der Zusammenfassung am Schluß. Außerdem wird eine andersartige Form des negativen Glimmlichtes beschrieben und ein Deutungsversuch gemacht.

1. Fragestellung. Schon die alte Hittorfsche Umwegröhre[1]) zeigt eindringlich, daß zur Ausbildung einer Glimmentladung genügend Raum vorhanden sein muß. Dementsprechend findet man in den meisten Fällen, daß mit zunehmender Behinderung der kathodischen Entladungsteile die Brennspannung einer Glimmentladung ansteigt, wenn man die Stromstärke konstant hält, oder analog, daß die Stromstärke sinkt, wenn man die Brennspannung konstant hält. Fig. 1 zeigt beispielsweise eine solche Messung. Sie bezieht sich auf den experimentell einfachsten Fall der Behinderung, das Nähern zweier paralleler ebener Elektroden. Bei großem Elektrodenabstand können sich die kathodischen Entladungsteile, Kathodendunkelraum, negatives Glimmlicht und Faradayscher Dunkelraum ungestört ausbilden. Nähert man aber die Anode der Kathode bzw. umgekehrt und schneidet dadurch den Faradayschen Dunkelraum und einen Teil des Glimmlichtes weg, so steigt die Brennspannung an. Zunächst nur wenig, dann steiler und steiler. Die Ursache ist leicht zu übersehen. Bei abnehmendem Elektrodenabstand reicht der Raum für die Bildung einer für den Stromtransport hinreichenden Trägerzahl nicht mehr aus. Um trotzdem denselben Strom aufrecht zu erhalten, muß der Kathodenfall erhöht werden. Dadurch

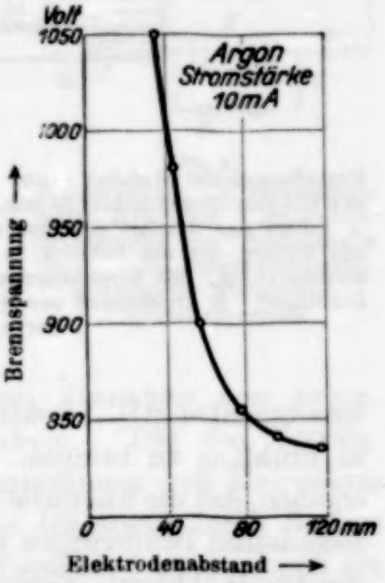


Fig. 1. Abhängigkeit der Brennspannung vom Elektrodenabstand bei konstanter Stromstärke. Entladung in Argon von 0,164 mm Druck zwischen Graphitelektroden von 63 mm Durchmesser.

[1]) W. Hittorf, Wied. Ann. **21**, 96, 1884.

steigt einerseits die Zahl der von einem positiven Ion auf der Kathode losgeschlagenen Elektronen, und andererseits erreichen die Elektronen infolge der höheren Feldstärke schon auf kürzerer Wegstrecke die erforderliche Ionisationsgeschwindigkeit.

Bei seinen Untersuchungen über die behinderte Glimmentladung hat nun Güntherschulze festgestellt, daß in manchen Fällen beim Nähern der Elektroden die Spannung nicht von vornherein steigt, sondern erst nach Durchlaufen eines Minimums diesen Verlauf nimmt[1]). Das bedeutet im Gegensatz zu den vorherigen Ausführungen eine Erleichterung des Stromdurchgangs. Güntherschulze vermutete zunächst auf Grund einiger Versuche, daß diese Erscheinung mit der Gasbeladung der Anode

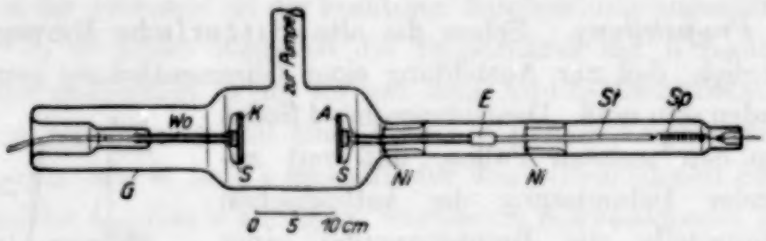


Fig. 2.

Entladungsgefäß (Maßstab 1:10). *G* Glaskörper aus Wolframglas (*V* 362a Osram). *K* Kathode aus Graphit (Durchmesser 63 mm, $d = 8$ mm) oder aus Nickel (Durchmesser 61 mm, $d = 4$ mm). *A* Anode aus Graphit (Durchmesser 63 mm, $d = 5$ mm). *S* Schutzschirme aus Hartglas. — Die Federn, die die Schirme in ihrer Lage hielten, sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet. *Wo* Einschmelzstab aus Wolfram (Durchmesser 6 mm). *Ni* Nickelkappen als Gleitlager. *St* Anodenstab aus Nirostarohr (Durchmesser 4 mm). *E* Eisenkern zum Bewegen der Anode. *Sp* Spirale aus Stahldraht.

zusammenhängt[2]). Spätere Versuche[3]) waren damit jedoch nicht recht in Einklang zu bringen. Ebenso hat die Nachprüfung von Penning[4]) ergeben, daß die Anomalie in Wasserstoff auch unter einwandfreien vakuumtechnischen Bedingungen zu beobachten ist und nicht von der Gasbeladung der Anode abhängt. Versuche des Verfassers[5]) an Edelgasen und an Wasserstoff führten zu dem gleichen Ergebnis. Darüber hinaus wurden einige neue Beobachtungen gemacht, über die hier berichtet werden soll.

2. Versuchsausführung. Das benutzte Entladungsgefäß ist in Fig. 2 dargestellt. Die Kathode ist fest und die Anode verschiebbar angeordnet. Der Glaskörper wurde aus einem Hartglas, das sowohl thermisch wie mechanisch besonders widerstandsfähig ist, gefertigt. Die Verwendung von

---

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **36**, 563, 1926.
[2]) Derselbe, ebenda **40**, 414, 1926.
[3]) Derselbe, ebenda **61**, 1 und 581, 1930.
[4]) F. M. Penning, ebenda **70**, 782, 1931.
[5]) W. Koch, Naturwissenschaften **19**, 826, 1931.

Hartglas empfiehlt sich, sobald man schwere Metallelektroden verwenden will, die die Einschmelzungen sehr beanspruchen. Als Kathode diente Graphit oder vakuumgeschmolzenes Nickel. Ersteres zeichnet sich durch geringe Zerstäubung und gute Entgasbarkeit aus. Wegen der verhältnismäßig großen Masse der Kathode wurde auf besondere Kühlung verzichtet. Die Rückseiten der Elektroden wurden gegen das Ansetzen der Entladung mit Hartglas abgeschirmt. Man umgeht dadurch einen metallischen Schutzring, der die Entladung in der Nähe der Kathode stören kann. Auch bei Kathodenfallmessungen von anderer Seite[1]) haben sich solche Glasschirme kürzlich gut bewährt, während Schutzringe die Messungen beeinflußten. Für die Verschiebungseinrichtung hat sich die in der Fig. 2 angegebene waagerechte Anordnung als sehr betriebssicher erwiesen. Die beiden Gleitlager sorgen für sichere Führung der verschiebbaren Elektrode. Die Durchbiegung des Anodenzuführungsstabes ist bei geeigneter konstruktiver Ausführung unmerklich. Bei senkrechten Anordnungen, wo die Anode von einem Draht mit Gegengewicht gehalten wurde, traten leichter Störungen auf. Auf einwandfreie Versuchsbedingungen wurde besonderer Wert gelegt. Das Entladungsgefäß wurde bei 400° ausgeheizt und die Elektroden durch Wirbelstromerhitzung entgast. Die Edelgase wurden aus käuflichen Glasgefäßen von Griesogen entnommen. Sie waren mit Ausnahme von Argon, das geringe Stickstoffspuren enthielt, spektralrein. Das den Vorratsgefäßen entnommene Edelgas wurde durch Zerstäubung von Magnesium und Wolfram unter gleichzeitiger Kühlung der Glaswand durch flüssige Luft von den Resten unedler Gase befreit. Wasserstoff wurde durch ein Palladiumröhrchen eingelassen. Gemessen wurde mit einem elektrostatischen Präzisionsinstrument die Brennspannung der Entladung als Funktion des Elektrodenabstandes bei konstanter Stromstärke. Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit wurde gemäß Fig. 3 die Differenz zwischen der Brennspannung und der Spannung einer konstanten Batterie gemessen. Selbstverständlich wurde mit den Messungen erst begonnen, wenn sich an der Kathode ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hatte.

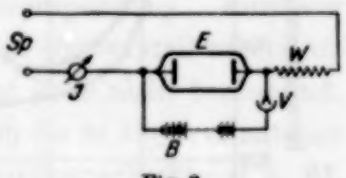


Fig. 3.
Meßschaltung. *E* Entladungsgefäß, *B* Batterie, *V* Multizellularvoltmeter von Hartmann & Braun, *Sp* Spannungsquelle, *W* variabler Widerstand, *J* Milliamperemeter.

3. Meßergebnisse. Die Versuche wurden mit Argon, Helium, Neon und Wasserstoff ausgeführt. Am ausführlichsten wurde die Erscheinung

[1]) C. Jung, Helv. Phys. Acta **4**, 189, 1931.

in Argon untersucht. In Fig. 4 und 5 sind zwei typische Meßreihen wiedergegeben. Beide wurden bei einem Argondruck von 0,240 mm aufgenommen, die eine (Fig. 4) mit Graphit-, die andere (Fig. 5) mit Nickelkathode. In Fig. 4 zeigt die unterste Kurve 1, die bei einer Stromstärke von 10 mA aufgenommen ist, den normalen einheitlichen Verlauf. D. h. die Spannung

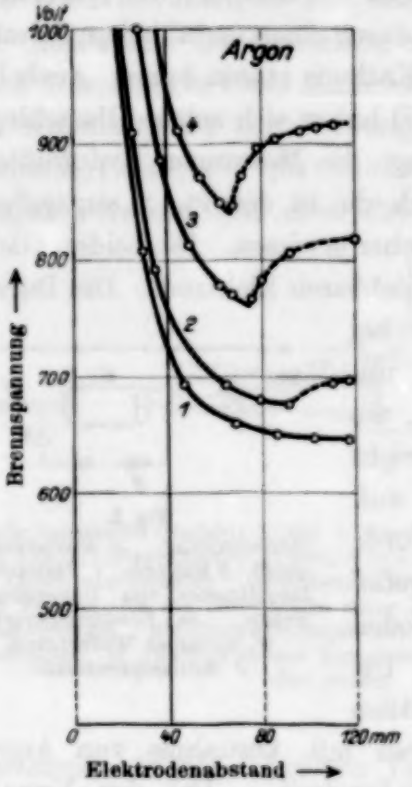


Fig. 4.

Abhängigkeit der Brennspannung vom Elektrodenabstand bei konstanter Stromstärke. Entladung in Argon von 0,240 mm Druck mit Graphitkathode von 63 mm Durchmesser. Die Kurven 1—4 entsprechen Stromstärken von 10, 15, 20 und 25 mA. Auf den gestrichelt gezeichneten Kurvenästen überlagert sich dem Glimmlicht ein zusätzliches Leuchten.

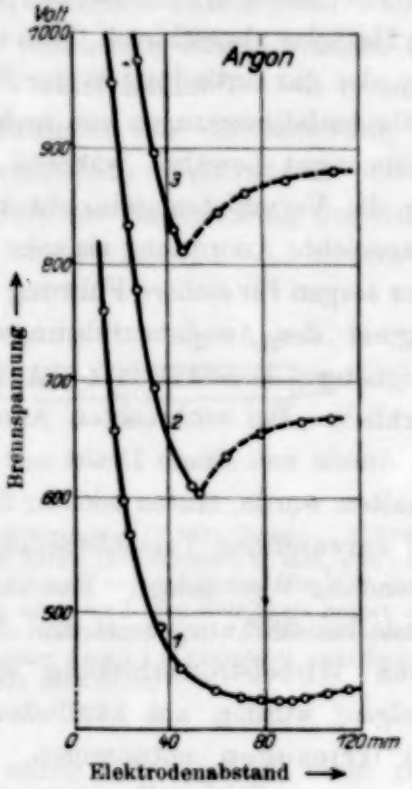


Fig. 5.

Abhängigkeit der Brennspannung vom Elektrodenabstand bei konstanter Stromstärke. Entladung in Argon von 0,240 mm Druck mit Nickelkathode von 61 mm Durchmesser. Die Kurven 1—3 entsprechen Stromstärken von 10, 15 und 20 mA. Auf den gestrichelt gezeichneten Kurvenästen überlagert sich dem Glimmlicht ein zusätzliches Leuchten.

steigt beim Nähern der Elektroden von vornherein. Die Kurven 2 bis 4, die bei 15, 20 und 25 mA aufgenommen sind, bestehen aus zwei Ästen von verschiedenem Charakter. Parallel damit geht der optische Befund. Man beobachtet auf dem rechten und dem linken Kurvenast das Vorhandensein zweier verschiedener Entladungsformen. Bei der Kurve 1 und auf dem linken Ast der Kurven 2 bis 4 leuchtet das negative Glimmlicht in Argon wie bekannt blauviolett. Auf dem rechten Ast der Kurven 2 bis 4 überlagert

sich dem Glimmlicht ein rötlichgelbes Leuchten. Beim Nähern der Elektroden verschwindet dieses mehr und mehr, entsprechend dem steilen Abfall des Astes. Die Intensität des überlagerten Leuchtens ist bei großem Elektrodenabstand beachtlich. Die Lichtausbeute ist bei dieser Entladungsform wesentlich höher als sonst. Die Intensitätsverteilung und die spektralen Eigenschaften konnten noch nicht untersucht werden. Fig. 5 zeigt gegenüber Fig. 4 keine wesentlichen Unterschiede. Der Einfluß des Kathodenmaterials ist demnach nicht groß.

An Helium und Neon wurde die Anomalie ebenfalls beobachtet. Auch dort ist sie mit einem charakteristischen Umschlagen der Entladung beim Nähern der Elektroden verbunden.

Ein ganz anderes Ergebnis als bei den Edelgasen zeitigten Versuche mit Wasserstoff. Fig. 6 zeigt eine derartige Messung. Zunächst beobachtet man beim Nähern den normalen Anstieg der Brennspannung. Kurz vor dem Glimmsaum fällt diese dann steil ab und steigt ebenso steil wieder an. Ein Wechsel der Entladungsform wurde in diesem Falle nicht beobachtet.

4. Diskussion der Meßergebnisse. Ein Vergleich der in Argon erhaltenen Kurven mit entsprechenden Messungen von Güntherschulze (l. c. **61**, 8, 1930) zeigt, daß die Anomalie in dem vom Verfasser benutzten Entladungsgefäß wesentlich ausgeprägter ist. Die im vorigen Abschnitt mitgeteilten Messungen an Edelgasen haben vor allem zweierlei ergeben. Einerseits geht aus Fig. 4 und 5 hervor, daß die Elektrodenabstands-Brennspannungskurven, sofern nicht die Brennspannung von vornherein ansteigt (Fig. 4, Kurve 1), aus zwei Ästen von verschiedenem Charakter bestehen. Andererseits wurde beobachtet, daß beiden Kurvenästen verschiedene Entladungsformen entsprechen. Aus beiden Tatsachen kann man folgendermaßen schließen: Da die Brennspannung auf den rechten Kurvenästen höher ist als in den Kurvenminima und außerdem in beiden Fällen zwei verschiedene Entladungsformen vorhanden sind, so folgt, daß durch das Nähern der Elektroden eine energiereichere Entladungsform in eine energieärmere überführt wird. Daß bei noch weiterem Nähern die Brennspannung wieder ansteigen muß, ist nach allem Bekannten selbstverständlich. Der Energiereichtum der Entladung bei großem Elektrodenabstand ist außerdem durch die Intensität des zusätzlichen Leuchtens evident.

Der Einfluß des Kathodenmaterials ist nach den bisher vorliegenden Messungen noch nicht zu übersehen. Güntherschulze fand beim Übergang von Eisen- zu Magnesiumkathoden einen ziemlichen Einfluß, während der Verfasser beim Übergang von Graphit zu Nickel keine wesentlichen Änderungen feststellte.

Das Verhalten des Wasserstoffs (Fig. 6) ist komplizierter als das der Edelgase. Vielleicht hängt das damit zusammen, daß trotz des anomalen Kathodenfalls die Entladung die Kathode nicht voll bedeckt. Auf einer ringförmigen Zone der Kathode fehlt die Kathodenschicht. Weil es in diesem Falle nicht sicher ist, ob sekundäre Einflüsse eine Rolle spielen, sei nur die Beobachtung mitgeteilt. Außerdem läßt sich bei der visuellen Beobachtung im Gegensatz zu den Edelgasen kein Wechsel des spektralen Charakters der Entladung feststellen.

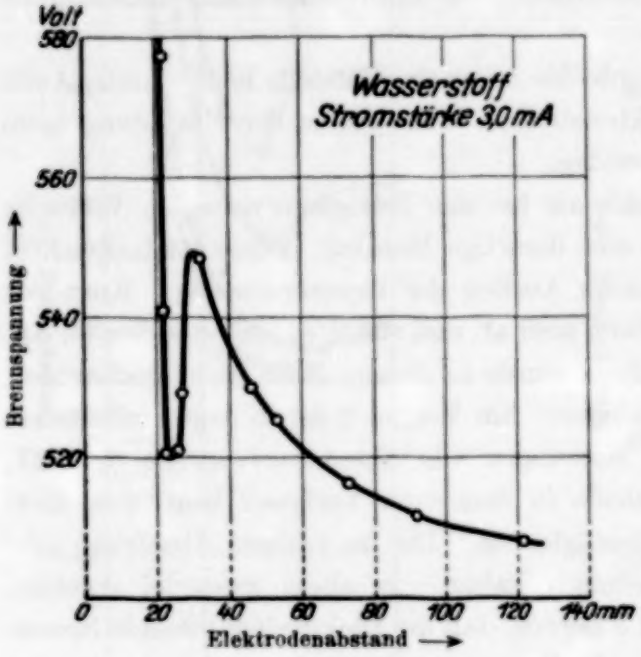


Fig. 6.
Anomalie in Wasserstoff. Entladung mit Graphitkathode (63 mm Durchmesser) bei 0,22 mm Druck. Eine ringförmige Randzone der Kathode ist von Entladung frei.

5. Ungeklärte Fragen. Wir wissen jetzt, daß bei den Edelgasen das Absinken der Spannung beim Nähern der Elektroden nichts anderes bedeutet als den Übergang einer energiereicheren Entladungsform in eine energieärmere. Es ist jedoch ganz ungeklärt, weshalb sich bei großem Elektrodenabstand ein energiereicheres negatives Glimmlicht ausbildet und weshalb beim Nähern der Elektroden ein Übergang in die normale Form des Glimmlichtes erfolgt. Bisher läßt sich nur ein Zusammenhang mit der ungleichmäßigen Verteilung der Ladungsträger im Glimmlicht vermuten. Aus den Messungen von Emeléus[1]) und seinen Mitarbeitern weiß man, daß ungefähr in der Mitte des Glimmlichtes die Dichte der Ladungsträger sehr groß ist, während sie nach beiden Seiten steil abfällt. Es erscheint einleuchtend, daß für die Stromdichten, wie sie bei hohen anomalen Kathodenfällen in Frage kommen, die Dichte der Ladungsträger am Ende des Glimmlichtes und im Faradayschen Dunkelraum nicht ausreicht. Die Entladung hilft sich dadurch, daß ein zusätzlicher Potentialgradient ausgebildet wird, der für genügende Träger-

[1]) K. G. Emeléus, N. L. Harris, Phil. Mag. (7) **4**, 49, 1927; K. G. Emeléus, W. L. Brown, ebenda (7) **7**, 17, 1929.

bildung sorgt, analog wie in der positiven Säule die Wandverluste mit Hilfe des Säulengradienten ersetzt werden. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß das zusätzliche Leuchten ebenso wie das positive Säulenlicht langwellig ist und die Lichtausbeute sehr groß ist. Der Wechsel der Entladungsform bei der Behinderung ist ohne Zusatzannahme zu verstehen. Denn sobald die Anode der Kathode genähert wird, kommt sie in das Gebiet der großen Trägerdichten. Der zusätzliche Potentialgradient ist wieder überflüssig geworden. Sondenmessungen können da ohne weiteres Klarheit schaffen.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß in allen Fällen, wo bei der Behinderung die Entladungsform wechselt, die Methode von Dällenbach[1]) und Güntherschulze[2]) zur Bestimmung des Kathodenfalls nicht anwendbar ist.

Zusammenfassung.

Experimentelle Ergebnisse. 1. Die Existenz der von Güntherschulze aufgefundenen Anomalie bei der behinderten Glimmentladung wird unter abweichenden experimentellen Bedingungen bestätigt.

2. Bei den Edelgasen wird gefunden, daß die Elektrodenabstands-Brennspannungskurve aus zwei Ästen von verschiedenem Charakter besteht (Fig. 4, 5).

3. Es wird beobachtet, daß den beiden Ästen zwei verschiedene Entladungsformen entsprechen. Auf dem Ast, der dem größeren Elektrodenabstand entspricht, überlagert sich dem normalen Glimmlichtleuchten ein zusätzliches langwelligeres Leuchten.

4. In Wasserstoff wird eine neue Form einer Elektrodenabstands-Brennspannungskurve gefunden (Fig. 6).

Folgerung. Aus 2. und 3. ergibt sich, daß das anfängliche Absinken der Brennspannung beim Nähern der Elektroden (Fig. 4, 5) als Übergang einer energiereicheren in eine energieärmere Entladungsform zu deuten ist.

Herrn Prof. Ramsauer und Herrn Dr. Glaser danke ich sehr für das Interesse, das sie der Arbeit entgegengebracht haben.

Berlin-Reinickendorf, den 8. Dezember 1931.

[1]) W. Dällenbach, Phys. ZS. **26**, 483, 1925.
[2]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **28**, 129, 1924.

(Publikasjoner fra Chr. Michelsens Institutt. No. 11.)

Die Wellengleichung des Keplerproblems im Impulsraume.

Von **Egil A. Hylleraas** in Bergen.

(Eingegangen am 12. Dezember 1931.)

Es werden aus der einfachen Vertauschungsrelation allgemeinere Vertauschungsrelationen bei Funktionen der Koordinaten und Impulse abgeleitet. Diese werden zur Transformation der Wellengleichung des Keplerproblems im Koordinatenraum in die entsprechende Wellengleichung im Impulsraum benutzt.

Wie bekannt, kann man beim Keplerproblem für die Energie, den Absolutwert des Impulsmomentes und seine Komponente in einer gegebenen Richtung, bestimmte Werte angeben, für die Koordinaten oder Impulse des Elektrons dagegen nur statistische Verteilungen. Beide Verteilungen sind durch das Quadrat des Absolutwertes einer „Wahrscheinlichkeitsamplitude" gegeben, die wir im ersten Falle durch Lösung der Schrödingerschen Wellengleichung im Koordinatenraum erhalten. Im zweiten Falle können wir sie aus einer Schrödingerschen Eigenfunktion mit Hilfe der Dirac-Jordanschen Transformationstheorie ableiten, oder aber wir können sie durch Lösung einer transformierten Wellengleichung erhalten. In der erstgenannten Weise haben Podolsky und Pauling[1]) die Eigenfunktionen im Impulsraum entwickelt. Hier soll dieselbe Angabe gelöst werden, indem zunächst die Wellengleichung im Impulsraum aus der üblichen Wellengleichung mit Hilfe der Rechnungsregeln der nichtkommutativen Algebra abgeleitet wird.

Zu diesem Zweck wollen wir ein paar Formeln der nichtkommutativen Algebra aufstellen, die zwar bei der vorliegenden Aufgabe entbehrlich sind und nichts mehr enthalten als die einfache Vertauschungsrelation, die aber bei derartigen Rechnungen sehr bequem sind, weil sie schon eine ganze Menge von wiederholten Anwendungen der Vertauschungsrelation enthalten.

Wir fangen mit der einfachen Vertauschungsrelation an,

$$p\,q = q\,p + \frac{h}{2\pi i}, \tag{1}$$

[1]) B. Podolsky u. L. Pauling, Phys. Rev. **34**, 109, 1929.

aus der man die allgemeinere Formel

$$pf(q) = f(q)p + \frac{h}{2\pi i}\frac{df}{dq} \tag{2}$$

entwickelt. Man kann die Gleichung als Definition von df/dq auffassen, wir wollen aber df/dq als in üblicher Weise definiert denken, d. h. als $f'(q)$, wobei $f'(x)$ die Ableitung einer gewöhnlichen Funktion $f(x)$ ist. Dann ist (2) eine Folge der Vertauschungsrelation (1), wenn $f(q)$ ein Polynom von q ist, oder noch allgemeiner eine Potenzreihe mit positiven Potenzen. Dies folgt daraus, daß, wenn Gleichung (2) für zwei Funktionen $f(q)$ und $g(q)$ gilt, so gilt sie auch für die Funktionen $f+g$ und fg.

Die Gleichung (2) gilt aber auch für noch allgemeinere Funktionen, die wir mit Hilfe der Diracschen Theorie[1]) definieren können. Bei allen solchen Funktionen gilt, daß je zwei, die als Funktionen voneinander oder von einer gemeinsamen Größe ausgedrückt werden können, immer kommutativ sind.

Nun ist z. B.

$$\left(p\frac{1}{f} - \frac{1}{f}p\right)f = p - \frac{1}{f}pf = -\frac{h}{2\pi i}\frac{1}{f}\frac{df}{dq}.$$

Rechts steht eine Funktion von q, folglich müssen beide Glieder links Funktionen von q sein, weil f Funktion von q ist. Sie sind also kommutativ, und wir erhalten durch Multiplikation links mit $1/f$

$$p\frac{1}{f} - \frac{1}{f}p = -\frac{h}{2\pi i}\frac{1}{f^2}\frac{df}{dq} = \frac{h}{2\pi i}\frac{d}{dq}\frac{1}{f}. \tag{3}$$

Dasselbe würden wir natürlich direkt durch Multiplikation rechts mit $1/f$ erhalten, weil $1/f$ und df/dq Funktionen von q sind und somit kommutiert. Gleichung (2) gilt also auch für $1/f$, wenn sie für f gilt, und speziell gilt sie dann bei allen negativen Potenzen von q.

Weiter ist z. B.

$$(pf^{\frac{1}{n}} - f^{\frac{1}{n}}p)f^{1-\frac{1}{n}} + f^{\frac{1}{n}}(pf^{\frac{1}{n}} - f^{\frac{1}{n}}p)f^{1-\frac{2}{n}} + \cdots + f^{1-\frac{1}{n}}(pf^{\frac{1}{n}} - f^{\frac{1}{n}}p) = pf - fp = \frac{h}{2\pi i}\frac{df}{dq}.$$

Diese Gleichung multiplizieren wir rechts und links mit $f^{\frac{1}{n}}$ und bilden die Differenz. Wir erhalten dann

$$(pf^{\frac{1}{n}} - f^{\frac{1}{n}}p)f - f(pf^{\frac{1}{n}} - f^{\frac{1}{n}}p) = 0,$$

[1]) P. A. M. Dirac, Principles of Quantum Mechanics. Oxford 1930.

weil $f^{\frac{1}{n}}$ und df/dq kommutativ sind. $pf^{\frac{1}{n}} - f^{\frac{1}{n}}p$ kommutiert also mit f und somit auch mit jeder Funktion von f. Aus der obigen Gleichung finden wir also dann

$$n f^{1-\frac{1}{n}}(pf^{\frac{1}{n}} - f^{\frac{1}{n}}p) = \frac{h}{2\pi i}\frac{df}{dq},$$

oder

$$pf^{\frac{1}{n}} - f^{\frac{1}{n}}p = \frac{h}{2\pi i}\frac{1}{n}f^{\frac{1}{n}-1}\frac{df}{dq} = \frac{h}{2\pi i}\frac{d}{dq}f^{\frac{1}{n}}. \tag{4}$$

Wenn Gleichung (2) für eine Funktion f gilt, so gilt sie also auch für jede Wurzel von f.

Es sei nun $g(p)$ eine Funktion von p. Dann ist

$$gf = fg + \frac{h}{2\pi i}\frac{df}{dq}\cdot\frac{dg}{dp} + \frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2\frac{d^2f}{dq^2}\cdot\frac{d^2g}{dp^2} + \cdots$$
$$= \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^n\frac{d^nf}{dq^n}\frac{d^ng}{dp^n}, \tag{5}$$

denn aus (5) und (2) folgt

$$pgf = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^n\frac{d^nf}{dq^n}\left(n\frac{d^{n-1}g}{dp^{n-1}} + p\frac{d^ng}{dp^n}\right),$$

und der letzte Klammerausdruck ist die n-te Ableitung von pg nach p. Folglich gilt die Formel allgemein, wenn g ein Polynom oder eine Potenzreihe mit positiven Potenzen von p ist, weil sie bei $g = p$ gilt. Auch gilt sie, wenn g eine ganz allgemeine Funktion von p, und f ein Polynom von q ist. Sie muß wohl auch gelten, wenn sowohl g als f allgemeinere Funktionen sind, doch ist sie dann jedenfalls von geringem Nutzen. Sie gilt noch, wenn f eine Funktion von mehreren q, und g eine Funktion eines der p, z. B. p_r ist, wobei wir $\partial/\partial q$ und $\partial/\partial p$ durch $\partial/\partial q_r$ und $\partial/\partial p_r$ zu ersetzen haben. f darf dabei sogar auch Funktion der p sein (natürlich eine „wohlgeordnete" Funktion). Wenn g eine Funktion zweier p, z. B. p_1 und p_2, so lautet die entsprechende Gleichung:

$$gf = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^n\left[\frac{\partial^nf}{\partial q_1^n}\frac{\partial^ng}{\partial p_1^n} + \frac{n}{1}\frac{\partial^nf}{\partial q_1^{n-1}\partial q_2}\cdot\frac{\partial\ g}{\partial p_1^{n-1}\partial p_2} + \cdots\right]$$
$$= \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^n\left[\frac{\partial}{\partial q_1}\cdot\frac{\partial}{\partial p_1} + \frac{\partial}{\partial q_2}\frac{\partial}{\partial p_2}\right]^n fg, \tag{6}$$

welche wir beweisen können, indem wir zeigen, daß sie bei p_1g oder p_2g gilt, wenn sie bei $g(p_1, p_2)$ richtig ist. In der symbolischen Schreibweise

ist natürlich vorausgesetzt, daß $\partial/\partial p_1$ usw. nur auf g zu wirken hat, wenn f Funktion auch von den p ist. Wenn schließlich g eine Funktion mit positiven Potenzen von sämtlichen $\dot{p}$ ist, so lautet die Formel

$$gf = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^n \left[\frac{\partial}{\partial q_1}\frac{\partial}{\partial p_1} + \frac{\partial}{\partial q_2}\frac{\partial}{\partial p_2} + \cdots\right]^n fg$$

$$= e^{\frac{h}{2\pi i}\left[\frac{\partial}{\partial q_1}\frac{\partial}{\partial p_1} + \frac{\partial}{\partial q_2}\frac{\partial}{\partial p_2} + \cdots\right]} fg \qquad (7)$$

in symbolischer Schreibweise. Bei Vertauschung „in der entgegengesetzten Richtung" haben wir überall $\frac{h}{2\pi i}$ durch $\frac{ih}{2\pi}$ zu ersetzen, also

$$fg = e^{\frac{ih}{2\pi}\left[\frac{\partial}{\partial p_1}\frac{\partial}{\partial q_1} + \frac{\partial}{\partial p_2}\frac{\partial}{\partial q_2} + \cdots\right]} gf.$$

Wir gehen nun zur Aufstellung der Wellengleichung im Impulsraum über und begnügen uns dabei mit der Behandlung des Wasserstoffatoms. Die Energiegleichung lautet:

$$\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \left(E + \frac{e^2}{r}\right) = 0. \qquad (8)$$

Dies ist natürlich so zu verstehen, daß der angegebene Operator, angewandt auf eine Eigenfunktion $\psi(x, y, z)$, den Wert Null gibt, wenn E der entsprechende Eigenwert ist. Dasselbe muß auch der Fall sein, wenn der Operator auf eine Eigenfunktion oder „Wahrscheinlichkeitsamplitude" $\psi(p_x, p_y, p_z)$ im Impulsraum angewandt wird, nur läßt sich dann die Bedeutung des Operators $1/r$ erst auf indirektem Wege angeben und es empfiehlt sich, die Energiegleichung umzuformen.

Eine ganz naive Umformung mit Hilfe der gewöhnlichen Rechnungsregeln würde zu der brauchbaren Gleichung

$$(p^2 - 2mE)^2 r^2 - 4m^2 e^4 = 0 \qquad (8a)$$

führen. Denn hier läßt sich der Operator $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ direkt durch $\left(\frac{ih}{2\pi}\right)^2\left(\frac{\partial^2}{\partial p_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial p_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial p_z^2}\right)$ ersetzen. Die Gleichung (8a) ist aber nicht die richtige, weil man die Rechnungsregeln der nichtkommutativen Algebra verletzt hat. Dies zeigt sich z. B. darin, daß man nicht die Eigenwerte

$$E_n = -\frac{Rh}{n^2}, \quad \text{sondern} \quad E_n = -\frac{Rh}{n^2 - \frac{1}{4}}$$

erhält. Die Gleichung muß also mit Hilfe der nichtkommutativen Algebra durch gewisse kleine Glieder ergänzt werden.

Zu diesem Zweck schreiben wir (8) in der Form

$$p^2 - 2mE = \frac{2me^2}{r}. \tag{9}$$

Wir multiplizieren nun links mit r, dann wieder links mit $r(p^2-2mE)$ und erhalten

$$r(p^2 - 2mE)\, r(p^2 - 2mE) = 4m^2e^4. \tag{9a}$$

Nun ist nach der Formel (7) oder (7a)

$$r(p^2 - 2mE) = (p^2 - 2mE)r + \frac{ih}{2\pi} 2(p_x x + p_y y + p_z z)\frac{1}{r} + \left(\frac{ih}{2\pi}\right)^2 \cdot \frac{2}{r}, \tag{9b}$$

daher

$$(p^2 - 2mE)\, r^2\, (p^2 - 2mE) + 2\frac{ih}{2\pi}(p_x x + p_y y + p_z z)(p^2 - 2mE) + 2\left(\frac{ih}{2\pi}\right)^2 (p^2 - 2mE) = 4m^2e^4. \tag{9c}$$

Weiter ist

$$r^2(p^2 - 2mE) = (p^2 - 2mE)r^2 + 4\frac{ih}{2\pi}(p_x x + p_y y + p_z z) + 6\left(\frac{ih}{2\pi}\right)^2 \tag{9b}$$

und

$$x p^2 = p^2 x + \frac{ih}{2\pi} \cdot 2p_x, \text{ usw.}$$

Wir erhalten demnach

$$(p^2 - 2mE)^2 r^2 + (p^2 - 2mE)\left[6\frac{ih}{2\pi}(p_x x + p_y y + p_z z) + 8\left(\frac{ih}{2\pi}\right)^2\right] + 4\left(\frac{ih}{2\pi}\right)^2 p^2 = 4m^2e^4 \tag{9e}$$

oder

$$(p^2 - 2mE)^2 r^2 + (p^2 - 2mE)\left[6\frac{ih}{2\pi}(p_x x + p_y y + p_z z) + 12\left(\frac{ih}{2\pi}\right)^2\right] + 2m\left(E\left(\frac{ih}{2\pi}\right)^2 - 2me^4\right) = 0. \tag{9f}$$

Die Wellengleichung lautet somit

$$(p^2 - 2mE)^2\left[\frac{\partial^2}{\partial p_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial p_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial p_z^2}\right] + (p^2 - 2mE)\left[6\left(p_x\frac{\partial}{\partial p_x} + p_y\frac{\partial}{\partial p_y} + p_z\frac{\partial}{\partial p_z}\right) + 12\right] + 2m(E + 4Rh) = 0. \tag{9g}$$

Diese Gleichung führt zu den richtigen Eigenwerten und zu den von Podolsky und Pauling gefundenen Eigenfunktionen.

Wir können aber die Sache einfacher machen, indem wir zunächst in (9) mit *r rechts* multiplizieren. Das bedeutet eine Kontakttransformation, und die Lösung der entsprechenden Wellengleichung ergibt uns die mit $1/r$ oder $(p^2 - 2mE)$ multiplizierte Eigenfunktion.

In diesem Falle haben wir also

$$(p^2 - 2mE)\,r = 2me^2 \text{ und } (p^2 - 2mE)\,r\,(p^2 - 2mE)\,r = 4m^2e^4, \quad (10)$$

die wir mit Hilfe von (9b) direkt schreiben als

$$(p^2-2mE)^2 r^2 + (p^2-2mE)\left[2\frac{ih}{2\pi}(p_x x + p_y y + p_z z) + 2\left(\frac{ih}{2\pi}\right)^2\right] = 4m^2e^4. \quad (10a)$$

Die letzte Gleichung ist auch unmittelbar aus (9c) zu erhalten, indem man zunächst mit $(p^2 - 2mE)^{-1}$ rechts und dann wieder mit $(p^2 - 2mE)$ links multipliziert. Das bedeutet ja gerade die soeben erwähnte Kontraktttransformation.

Wir ersetzen nun die x, y, z überall durch $\frac{ih}{2\pi}\frac{\partial}{\partial p_x}$ usw. und erhalten die Wellengleichung im Impulsraum:

$$\left.\begin{aligned} (p^2 - 2mE)^2\left[\frac{\partial^2}{\partial p_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial p_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial p_z^2}\right] \\ + (p^2 - 2mE)\,2\left[p_x\frac{\partial}{\partial p_x} + p_y\frac{\partial}{\partial p_y} + p_z\frac{\partial}{\partial p_z} + 1\right] + 8mRh = 0, \\ Rh = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2}. \end{aligned}\right\} \quad (10b)$$

Wir führen jetzt statt der rechtwinkligen Koordinaten p_x, p_y, p_z die Impulspolarkoordinaten p, Θ, Φ ein. Die Gleichung (10b) ist dann separierbar und wir können in der Eigenfunktion einen Faktor

$$P_l^m(\cos\Theta)\, e^{im\Phi}$$

abspalten. Für den p-abhängigen Teil ergibt sich dann die Gleichung

$$(p^2-2mE)^2\left[\frac{d^2}{dp^2} + \frac{2}{p}\frac{d}{dp} - \frac{l(l+1)}{p^2}\right] + (p^2-2mE)\left[2p\frac{d}{dp} + 2\right] + 8mRh = 0, \quad (10c)$$

und weiter durch die Substitution

$$\left.\begin{aligned} p = \sqrt{-2mE}\,\xi, \\ (\xi^2+1)^2\left[\frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi}\frac{d}{d\xi} - \frac{l(l+1)}{\xi^2}\right] + (\xi^2+1)\left[2\xi\frac{d}{d\xi} + 2\right] + 4a = 0, \\ a = -\frac{Rh}{E}, \qquad E = -\frac{Rh}{a}. \end{aligned}\right\} \quad (10d)$$

Wir spalten nun aus der Eigenfunktion einen Faktor ξ^l ab, d. h. wir multiplizieren links mit ξ^{-l}, rechts mit ξ^l. Es ergibt sich dann

$$(\xi^2+1)^2\left[\frac{d^2}{d\xi^2}+\frac{2l+2}{\xi}\frac{d}{d\xi}\right]+(\xi^2+1)\left[2\xi\frac{d}{d\xi}+2l+2\right]+4a=0, \quad (10e)$$

und weiter bei

$$\left.\begin{aligned}\eta &= \xi^2,\\ (\eta+1)^2\left[\eta\frac{d^2}{d\eta^2}+\left(l+\frac{3}{2}\right)\frac{d}{d\eta}\right]+(\eta+1)\left[\eta\frac{d}{d\eta}+\frac{l+1}{2}\right]+a &= 0.\end{aligned}\right\} \quad (10f)$$

Die Lösung dieser Gleichung läßt sich in eine negative Potenzreihe nach $(\eta+1)$ entwickeln:

$$\sum_k \frac{c_k}{(\eta+1)^{\lambda+k}}.$$

Es ergibt sich für die c_k die Rekursionsformel

$$\left[(\lambda+k)\left(\lambda+k-l-\frac{3}{2}\right)+\frac{l+1}{2}\right]c_k=[(\lambda+k-1)^2-a]\,c_{k-1}. \quad (10g)$$

Damit die Reihe nach beiden Seiten abbricht, z. B. $c_{-1}=0$, $c_{n_r+1}=0$, muß

$$\lambda^2-\left(l+\frac{3}{2}\right)\lambda+\frac{l+1}{2}=0, \text{ d. h. } \lambda=\begin{cases} l+1\\ \frac{1}{2}\end{cases},$$

und

$$(\lambda+n_r)^2-a=0$$

sein.

Wir müssen hier offenbar $\lambda=l+1$ nehmen, um die Grenzbedingungen im Unendlichen $\xi\to\infty$ zu befriedigen. Wir erhalten somit

$$\left.\begin{aligned}a &= n^2, \qquad E=-\frac{Rh}{n^2},\\ n &= n_r+l+1.\end{aligned}\right\} \quad (10g)$$

Um nun einen einfachen expliziten Ausdruck der Eigenfunktion zu erhalten, spalten wir einen Faktor $(\eta+1)^{-(l+1)}$ ab, d. h. wir multiplizieren rechts mit diesem Faktor und links mit $(\eta+1)^{l+1}$. Wir finden dann

$$(\eta+1)^2\eta\frac{d^2}{d\eta^2}+\left[-(2l+1)\eta(\eta+1)+\left(l+\frac{3}{2}\right)(\eta+1)^2\right]\frac{d}{d\eta}+n^2-(l+1)^2=0, \quad (11)$$

und wieder bei

$$\left.\begin{aligned}\zeta=\frac{\eta-1}{\eta+1}, \qquad \eta=\frac{1+\zeta}{1-\zeta}, \qquad 0\leqq\eta\leqq\infty, \qquad -1\leqq\zeta\leqq 1,\\ \left[1-\zeta^2\right]\frac{d^2}{d\zeta^2}-(2l+3)\zeta\frac{d}{d\zeta}+n^2-(l+1)^2=0.\end{aligned}\right\} \quad (11a)$$

Das ist die Differentialgleichung der von Pauling und Podolsky, a. a. O. angegebenen Gegenbauerschen Funktionen

$$C_{n-l-1}^{l+1}(\zeta).$$

Wir vergleichen die Differentialgleichung (11a) mit der Differentialgleichung der Legendreschen Polynome und ihrer Ableitungen

$$\left\{[1-\zeta^2]\frac{d^2}{d\zeta^2} - (2l+2)\,\zeta\frac{d}{d\zeta} + \left(n+\frac{1}{2}\right)^2 - \left(l+\frac{1}{2}\right)^2\right\} P_n^{(l)}(\zeta) = 0, \quad (11\,b)$$

und, um an die Verwandtschaft der Gegenbauerschen und der Legendreschen Funktionen zu erinnern, schreiben wir

$$C_{n-l-1}^{l+1}(\zeta) = P_{n-\frac{1}{2}}^{(l+\frac{1}{2})}(\zeta). \quad (11\,c)$$

Diese Funktionen lassen sich in ganz ähnlicher Weise wie die Legendreschen mit Hilfe einer erzeugenden Funktion $\psi(\zeta, t) = (1-2\zeta t+t^2)^{-(l+1)}$ definieren. Man hat in der Tat bis auf einen gemeinsamen numerischen Faktor

$$\psi(\zeta,t) = (1-2\zeta t+t^2)^{-(l+1)} = \sum_{n=l+1}^{\infty} P_{n-\frac{1}{2}}^{(l+\frac{1}{2})}(\zeta)\,t^{n-l-1}, \quad (11\,d)$$

denn aus

$$(1-2\zeta t+t^2)\frac{\partial\psi}{\partial\zeta} = (2l+2)\,t\,\psi, \quad (1-2\zeta t+t^2)\frac{\partial\psi}{\partial t} = (2l+2)(\zeta-t)\,\psi$$

folgt

$$(\zeta-t)\frac{\partial\psi}{\partial\zeta} = t\frac{\partial\psi}{\partial t}, \quad (1-\zeta^2)\frac{\partial\psi}{\partial\zeta} = (2l+2)\,t\,\psi - t(\zeta-t)\frac{\partial\psi}{\partial t},$$

und weiter

$$\frac{\partial}{\partial\zeta}(1-\zeta^2)\frac{\partial\psi}{\partial\zeta} = (2l+2)\,t\frac{\partial\psi}{\partial\zeta} - t\frac{\partial\psi}{\partial t} - t(\zeta-t)\frac{\partial^2\psi}{\partial\zeta\,\partial t}$$
$$= (2l+2)\left[\zeta\frac{\partial\psi}{\partial\zeta} - t\frac{\partial\psi}{\partial t}\right] - t\frac{\partial\psi}{\partial t} - t^2\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} - t\frac{\partial\psi}{\partial t} - t\frac{\partial\psi}{\partial\zeta}.$$

Durch Umformung des letzten Gliedes erhält man

$$(1-\zeta^2)\frac{\partial^2\psi}{\partial\zeta^2} - (2l+3)\,\zeta\frac{\partial\psi}{\partial\zeta} + t^2\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} + (2l+3)\,t\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0. \quad (11\,e)$$

Aus dieser partiellen Differentialgleichung folgt die Differentialgleichung (11a) für die Entwicklungskoeffizienten $P_{n-\frac{1}{2}}^{(l+\frac{1}{2})}(\zeta)$ von (11d).

Die Eigenfunktionen von (9g) lauten nun, wenn wir an die verschiedenen Transformationen erinnern,

$$\Psi_{nlm} = \frac{\xi}{(\xi^2+1)^{l+2}} P^{(l+\frac{1}{2})}_{n-\frac{1}{2}}\left(\frac{\xi^2-1}{\xi^2+1}\right) P_l^m(\Theta)\, e^{im\varphi}, \tag{12}$$

wobei

$$\xi = \frac{p}{\sqrt{-2mE}} = \frac{np}{\frac{2\pi e^2}{h}m} = \frac{np}{p_0}. \tag{12a}$$

p_0 ist der Gesamtimpuls eines Elektrons in der ersten Bohrschen Kreisbahn, denn $\alpha = 2\pi e^2/h$ ist ja gerade die Geschwindigkeit. Die Funktionen (12) sind bis auf einen Normierungsfaktor die von Podolsky und Pauling a. a. O. angegebenen.

Röntgenographische Untersuchung über die Löslichkeit von Silber in Kupfer[1]).

Von **P. Wiest** in Stuttgart.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 24. November 1931).

Röntgenographische Bestimmung der Löslichkeit von Silber in Kupfer an Legierungseinkristallen gleicher Orientierung. Präzisionsaufnahmen mit Eichsubstanz zur Bestimmung genauer Gitterkonstanten. Auffindung eines Unterschiedes in der Löslichkeit von Einkristallen und vielkristallinem Material infolge verschiedener Gitteraufweitung. Gleichgewichtseinstellung bei Einkristallen. Verfolgung des Entmischungsvorgangs übersättigter kupferreicher Einkristalle mit röntgenographischen Untersuchungen; Entmischungsvorgang verläuft einphasig.

Zur genauen Festlegung der Löslichkeitsgrenzen von Metallen mit beschränkter Mischbarkeit ist die röntgenographische Präzisionsmessung der Gitterkonstanten eine wertvolle Untersuchungsmethode. Die Möglichkeit der Anwendung des Röntgenverfahrens beruht darauf, daß die durch die Einlagerung der Atome der Legierungskomponente erfahrungsgemäß auftretende Änderung der Gitterkonstante an der Lösungsgrenze aufhört. Die Gitterkonstanten für die im zweiphasigen Gebiet liegenden Konzentrationen ändern sich bei gleichbleibender Temperatur nicht mehr.

Diese Methode wurde von O. Weinbaum[2]) erstmalig mit Hilfe der von U. Dehlinger[3]) beschriebenen Debyekamera unter Beobachtung der äußersten Linien durchgeführt.

Die Durchführung genauer Lösungsbestimmungen wird bei polykristallinem Material stark durch das grobe Korn der rekristallisierten Proben und durch die beim Abschrecken auftretenden Spannungen, die verbreiterte Debyelinien ergeben, beeinträchtigt. Dagegen ergeben Einkristalle immer, unabhängig von irgendwelchen Wärmebehandlungen, scharfe Interferenzpunkte, sofern keine mechanische Beschädigung vorliegt oder durch irgendeine Behandlung innere Spannungen von solcher Größe auftreten, daß der Einkristall zerstört wird.

Wird dann die Orientierung des Einkristalls so gewählt, daß die Interferenzpunkte mit größtem Ablenkungswinkel auf den Äquator des Films fallen, so wird die gleiche Genauigkeit wie bei vielkristallinem Material

---

[1]) Auszug aus der Stuttgarter Dissertation.

[2]) O. Weinbaum, ZS. f. Metallkde. **21**, 397, 1929.

[3]) U. Dehlinger, ZS. f. Krist. **65**, 615, 1927; R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, S. 178. Berlin 1927.

erreicht. Es kann sogar eine größere Genauigkeit noch dadurch erreicht werden, daß durch die scharfen Interferenzpunkte die Ausmessung des Films genauer erfolgen kann. Durch das von Glocker und Graf[1]) ausgearbeitete Verfahren zur Anzüchtung von Metalleinkristallen in jeder gewünschten kristallographischen Orientierung war es möglich, die zur Durchführung notwendigen Mengen von Einkristallen der verwendeten Orientierung herzustellen.

Es war nun die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung, die *röntgenographische Bestimmung der Löslichkeit von Silber in Kupfer mit Hilfe von Einkristallen durchzuführen.*

Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen.

Mikroskopische Untersuchungen[2]) waren deshalb nicht erfolgreich, weil das dispers ausgeschiedene Silber sich häufig nicht soweit zusammenballt, daß es im Schliffbild sichtbar wird. An Ergebnissen, die mit Hilfe der Messung der elektrischen Leitfähigkeit[3]) gewonnen wurden, sind die von Johannson und Linde[4]), F. Möller[5]) und Stockdale[6]) zu nennen. Während die Ergebnisse der beiden erstgenannten gut übereinstimmen (Fig. 1), zeigt die Lösungskurve nach Stockdale einen wesentlich anderen Verlauf. Statt einer geraden Linie wird eine mit zunehmender Temperatur stärker zunehmende Löslichkeit

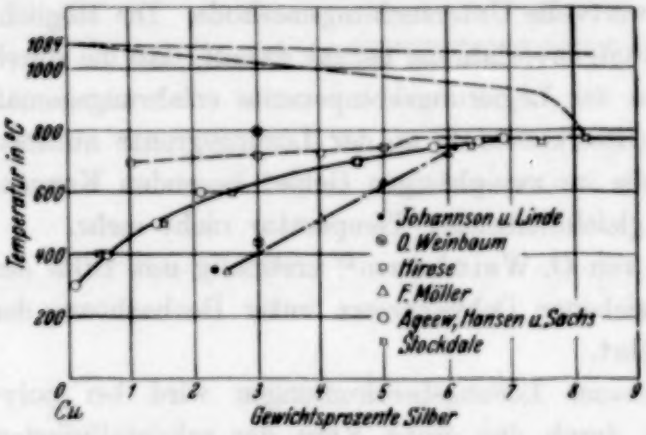


Fig. 1. Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über die Löslichkeit von Ag in Cu.

[1]) R. Glocker u. L. Graf, ZS. f. anorg. Chem. **186**, 232, 1930; L. Graf, ZS. f. Phys. **65**, 388, 1931.

[2]) M. Osmond, C. R. **124**, 1094—1234, 1897; N. Kurnakow, N. Puschin u. N. Senkowski, ZS. f. anorg. Chem. **68**, 123, 1910; W. v. Lepkowsky, ebenda **59**, 289, 1908.

[3]) Matthiessen, Pogg. Ann. d. Phys. **110**, 220, 1860; N. Kurnakow, N. Puschin u. N. Senkowsky, l. c.

[4]) C. Johannson u. O. Linde, ZS. f. Metallkde. **20**, 443, 1928.

[5]) F. Möller, Metallwirtschaft **9**, 879, 1930.

[6]) D. Stockdale, Inst. of Metals, Vorbericht 1931, S. 559.

gefunden. Völlig abweichend von den bisher genannten Arbeiten sind die Ergebnisse der Untersuchungen von Hirose[1]).

Mit Hilfe von Röntgenstrahlenwurden Arbeiten von Weinbaum[2]), Ageew, Hansen und Sachs[3]) ausgeführt. Sehr gute Übereinstimmung ist zwischen der letztgenannten Arbeit und derjenigen von Stockdale vorhanden. In Fig. 1 sind die Ergebnisse der verschiedenen Arbeiten zusammengestellt.

I. Herstellung des Untersuchungsmaterials.

1. Herstellung der Legierungen. Als Ausgangsmaterial stand einmal umgeschmolzenes amerikanisches Elektrolytkupfer (erste Kupfersorte) von der Zusammensetzung[4]):

Pb = 0,0085	P = 0,0022
Bi = Spuren	S = 0,0082
Sb = 0,0040	As = —
Sn = 0,0028	Zn = —
Fe = 0,0098	Oxydulgehalt etwa 0,6,
Ni = 0,0040	

und chemisch reines Silber von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt zur Verfügung. Durch genaue Einwage in Gewichtsprozenten ist die jeweilige Legierung hergestellt worden. Sämtliche Legierungen wurden in einem Tammannofen in Kohletiegeln unter Abdeckung mit Holzkohlepulver[5]) erschmolzen. Die Schmelze wurde mit einem Quarzstab ständig durchgerührt. Der Einsatz je Schmelze betrug etwa 300 g.

Tabelle 1. Glühzeiten in Stunden.

Gew.-% Ag	Glühdauer bei 780°	Glühdauer bei Weinbaum[6]) bei 800°	Glühdauer bei Lepkowski[7]) bei 750°
1	48	20	10
2	72	40	10
3	96	80	30
4	96	—	—
5	96	—	—
6—12	96	80	40

[1]) Tsugio Hirose, Repr. Mem. Imp. Mint. Osaka, 1. Sept. 1927.
[2]) O. Weinbaum, l. c.
[3]) N. Ageew, M. Hansen u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **66**, 390, 1930.
[4]) Für die Ausführung der genauen Analysen sind wir der Metallgesellschaft, Frankfurt a. M. zu Dank verpflichtet.
[5]) H. Widmann, ZS. f. Phys. **45**, 200, 1927.
[6]) O. Weinbaum, l. c.
[7]) W. v. Lepkowski, l. c.

Um ein homogenes Ausgangsmaterial zu erhalten, wurden die Barren im Vakuumofen einer langdauernden Glühung unterzogen (Tabelle 1). Dadurch konnte erreicht werden, daß sämtliche Stäbchen, die zur Kristallzüchtung aus dem Barren herausgearbeitet wurden, die gleiche Zusammensetzung hatten[1]).

2. Herstellung der Einkristalle beliebiger Orientierung. Zur Herstellung der Einkristalle stand die von L. Graf[2]) benutzte Hochfrequenzofenanlage zur Verfügung. Der aus dem Schmelzfluß erstarrende Einkristall wurde mitsamt dem Graphittiegel und dem Vakuumeinsatz, der dauernd an eine rasch fördernde Ölluftpumpe angeschlossen war, in der Heizspule so verschoben, daß die Erstarrung vom unteren Tiegelende nach oben fortschreiten konnte. Der Tiegel war von einem Wolframheizrohr umgeben, um eine störende Wirbelung der Schmelze zu vermeiden.

Wichtig zur Herstellung von Einkristallen ist neben dem geeigneten Tiegelmaterial

1. gutes Entgasen der Schmelze und
2. ein geeignetes Temperaturgefälle, damit die Erstarrung am unteren Tiegelende ansetzen und gleichmäßig fortschreiten kann.

Das bereits aufgeschmolzene Material wurde etwa 10 Minuten bei gleichbleibender Temperatur entgast. Das geeignete Temperaturgefälle wurde jeweils durch Versuche bestimmt. Dabei zeigte sich, daß mit zunehmender Konzentration an Silber eine gleichmäßige Zunahme der Abkühlungszeit erforderlich war, um einwandfreie Einkristalle zu erhalten.

Von besonderer Wichtigkeit zur Erzielung einer hohen Ausbeute an guten Kristallen ist eine hohe Überhitzung der Schmelze. Wie in letzter Zeit verschiedentlich festgestellt wurde[3]), werden durch Überhitzung die Kristallisationszentren in der Schmelze vernichtet. Als weitere Stütze für diese Annahme sei erwähnt, daß bei geringer Überhitzung zwar wohl Einkristalle erhalten wurden, diese jedoch viele kleine Einschlüsse zeigten. Durch eine Überhitzung von etwa 50 bis 100° über den oberen Schmelzpunkt verschwanden diese.

3. Züchten der Kristalle nach bestimmter kristallographischer Orientierung. Das von R. Glocker und L. Graf[4]) beschriebene Verfahren beruht darauf,

---

[1]) Die Zusammensetzung der Legierungen wurde durch Stichproben nachgeprüft. Abweichungen von merklichem Einfluß konnten nicht festgestellt werden.

[2]) L. Graf, Stuttgarter Dissertation 1930; Auszug in ZS. f. Phys. **65**. 388—416, 1931.

[3]) L. Graf, l. c. S. 400.

[4]) R. Glocker u. L. Graf, l. c.

daß in den Tiegelgrund ein Keim der gewünschten Orientierung von etwa 6 bis 8 mm Länge eingesetzt wird. Darüber befindet sich der anzuzüchtende Einkristallstab beliebiger Orientierung. Die Keime wurden von zufällig erhaltenen Kristallen brauchbarer Richtung abgesägt und die bearbeitete Fläche abgeätzt.

Der Schmelzvorgang wurde dann so geleitet, daß der Keim etwa zur Hälfte aufschmelzen konnte, der darüber gesetzte Stab vollständig. Die geeignete Tiegelstellung wurde durch Kontrollschmelzen ermittelt. Die Abkühlung erfolgte von unten nach oben.

Beim Anschmelzen von Mischkristallen tritt der Umstand auf, daß kein Schmelzpunkt, sondern ein Schmelzbereich vorhanden ist. Damit nun der Keim nicht zerstört wird, andererseits der geschmolzene Teil des Keimes und der darüber vorhandene Stab genügend überhitzt werden kann, ist für eine gute Wärmeableitung nach unten zu sorgen, damit das Zweiphasengebiet in Richtung der Stabachse nur eine geringe Ausdehnung erreicht.

Durch einen verhältnismäßig großen Keim (etwa 10 mm Länge und 3 mm Durchmesser) und durch Tiefstellen des Tiegels in der Heizzone der Heizspule wurde erreicht, daß die Anzüchtungen durchgeführt werden konnten und eine große Ausbeute an guten Kristallen erreicht wurde.

Anzüchtungen wurden bei Mischkristallen bis 7% Ag ausgeführt. Bei den höheren Legierungen von 8 bis 12% Ag fand sich immer unter mehreren Schmelzen mindestens ein Kristallstab mit der gewünschten Orientierung. Zu den Anzüchtungen wurden die Keime der nächst niederen Legierung entnommen. Es wurde also angezüchtet: Kristall mit 1% Ag auf einem Kupferkeim, Kristall mit 2% Ag auf einem Keim mit 1% Ag usf. Die dadurch entstehende Entmischung der Zone in der Anschmelzstelle wurde bei der Röntgenuntersuchung ausgeschaltet, indem etwa die doppelte Keimlänge nicht verwendet wurde, sondern nur die oberen Teile des Einkristalls. Es zeigte sich, daß dadurch in der Legierungszusammensetzung Fehler von meßbarer Größe nicht auftraten. Verschiedene Legierungen mußten zur Kontrolle nochmals hergestellt werden; die daraus erhaltenen Gitterkonstanten, gemessen an Einkristallen von zufällig erhaltener gewünschter Orientierung, ließen sich zwangslos in die übrigen Werte einfügen.

11. Wärmebehandlung der Proben für die Bestimmung der Löslichkeit.

Um den jeweiligen Gleichgewichtszustand bei einer bestimmten Temperatur zu erhalten, mußten die Proben verschiedenen Wärmebehandlungen unterworfen werden. Zur Aufstellung der Gitterkonstantenänderungslinie wurden die Proben von 800 bzw. 780° (von 6% an) abgeschreckt, um dann

nach erfolgter Röntgenaufnahme bei den entsprechenden Temperaturen angelassen zu werden.

Sämtliche Wärmebehandlungen werden im Vakuum ausgeführt, wobei auf ein gutes Vakuum großer Wert gelegt wurde. Als Ofen stand ein Röhrenofen mit elektrischer Widerstandsheizung zur Verfügung.

Von großem Einfluß ist die Abschreckgeschwindigkeit. Da die Probe zum Abschrecken aus dem Ofen herausgenommen werden mußte, machen sich Verschiedenheiten in der Zeit des Herausbringens bis zum Eintauchen in das Wasser dadurch bemerkbar, daß bei zu großer Zeit auf der Oberfläche des Kristalls Kupfer oxydiert und dadurch eine falsche Gitterkonstante sich einstellt. Durch Kontrollversuche wurde festgestellt, daß bei den in Frage kommenden Temperaturen und durch die Anordnung (das Präparat war von einem Porzellanschiffchen umgeben und an dem Quarzrohr, in welchem sich das Thermoelement befand, befestigt) keinerlei Änderungen der Gitterkonstante festgestellt werden konnten Durch Abdrehen und Abätzen der Oberfläche des Einkristalls ergab sich an der Oberfläche und im Innern des Kristalls immer die gleiche Gitterkonstante.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war eine gute, wie viele Kontrollversuche zeigten (Fig. 5).

III. Beschreibung der Kamera.

Zur Untersuchung wurde eine nach dem Prinzip von Dehlinger[1]) gebaute Kamera zur Aufnahme der letzten Linien verwendet (Fig. 2).

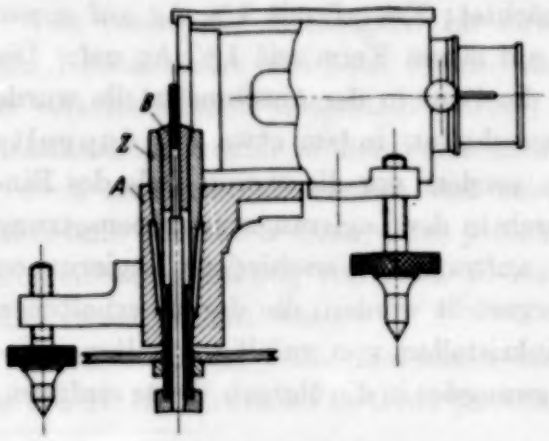


Fig. 2. Aufnahmekamera.

Die mit dieser Kamera erhaltenen Werte sind infolge der großen Dispersion bei Annäherung des Beugungswinkels an $\vartheta = 90^0$ nur gering von den Abstandsfehlern beeinflußt.

Die Blende liegt außerhalb des Filmzylinders, um einen möglichst großen Aufnahmebereich zu erhalten. Der Strahleneintritt benötigt etwa einen Winkel von 10^0, so daß Ablenkungswinkel bis etwa $\vartheta = 85^0$ noch aufgenommen werden können. Der Durchmesser der Kamera beträgt $2A = 154$ mm, die Höhe des Filmzylinders etwa 4 cm. Es war nicht

[1]) U. Dehlinger, l. c.; vgl. auch O. Weinbaum, l. c.

notwendig, die höheren Schichtlinien aufzunehmen, da nur die äußersten Punkte auf dem Äquator ausgemessen wurden. Die Richtung der Einkristalle war so gewählt, daß die für die Ausmessung in Betracht kommenden Interferenzpunkte stets auf den Äquator des Films fallen. Die Kamera wurde zur Untersuchung der Einkristalle mit einer Drehvorrichtung versehen (Fig. 2).

Die Justierung der Kristalle erfolgte durch ein Zangenfutter Z, deren Zange B auswechselbar ist. Die Zange ist in einem Konus gelagert, der Konus selbst ist in die Halterung A eingeschliffen, um eine exakte Drehachse zu erzielen.

IV. Herstellung und Auswertung der Aufnahmen.

Um eine genaue Ausmessung der Filme zu erzielen, wurden die Filme von einer auf jeder Aufnahme aufgeprägten Bezugslinie aus gemessen. Als Eichsubstanz wurde Diamant verwendet. Von ihm liegt aus neuer Zeit eine genaue Bestimmung seiner Gitterkonstante[1]) vor; auch ist er ohne Schwierigkeiten in reiner Form zu erhalten. Infolge der niederen Atomzahl findet in der aufgetragenen Schicht keine erhebliche Absorption der Röntgenstrahlen statt.

Der Diamant wurde entweder als dünne Schicht mit Zaponlack direkt auf den Kristall, dessen Oberfläche leicht abgeätzt wurde, oder auf ein Cellophanhäutchen aufgetragen, welches über den Kristall geschoben wurde, so daß es möglichst satt anlag. Die Bedingungen für eine Aufnahme waren: Kupferstrahlung, 45 kV, 10 mA, 5 Stunden.

Der Gang der Auswertung ist folgender:

Zu dem bekannten Ablenkungswinkel der (331)-Diamantlinie (Fig. 3) ist der aus dem Abstand Diamant—Kupferlinie zu berechnende Winkel zu addieren. Dadurch wird der Ablenkungswinkel der Kupferlinie erhalten, und aus diesem läßt sich dann in bekannter Weise die Gitterkonstante errechnen[2]).

Aus der für kubisch kristallisierende Stoffe geltenden quadratischen Gleichung berechnet sich der Ablenkungswinkel für die (331)-Diamantlinie zu $\vartheta = 70^0\,15'\,28''$, wenn $\lambda_{\alpha_1} = 1{,}5373$ Å und $a = 3{,}5597 \pm 0{,}0010$ Å ist.

Ist e der Abstand der Diamant—Kupferlinie und A der Halbmesser der Kamera, so ist der zusätzliche Winkel

$$\alpha = \frac{e}{2A}. \qquad (1)$$

[1]) W. Ehrenberg, ZS. f. Krist. **63**, 320, 1926.

[2]) Die nun folgende Besprechung gilt nur für die auf dem Äquator liegenden Interferenzpunkte, also nur für den mittleren der drei Reflexe der Fig. 3.

Wenn nun die auf dem Film sichtbaren Kupferreflexe der (420)-Netzebene angehören, so wird die Kupfergitterkonstante

$$a_{Cu} = \frac{\lambda}{2}\sqrt{20}\,\frac{1}{\sin(70^0\,15'\,28'' + \alpha)}. \qquad (2)$$

Eine genaue Berechnung des Kameradurchmessers aus den $(331)_{\alpha_1\alpha_2}$- und $(422)_{\beta_1}$-Linien des Diamantes ergab für $2A = 154{,}01$ mm. Der kleinste gemessene Wert von e beträgt 0,3 mm, die Meßgenauigkeit auf dem Film $\pm$ 0,05 mm, die Verschiebungen sind somit genügend genau meßbar; im allgemeinen liegen die Werte vor e zwischen 0,4 und 2,7 mm.

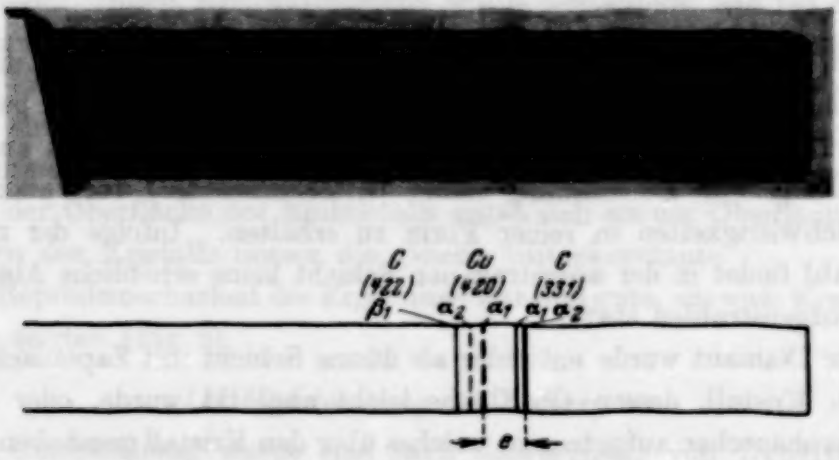


Fig. 3. Drehkristallaufnahme von Cu mit 2 % Ag abgeschreckt von 800° C [1]).

V. Fehlerrechnung.

Der größte erreichbare Ablenkungswinkel war in der vorliegenden Arbeit etwa $\vartheta = 72^0$. Die Genauigkeit der Auswertung der Filme konnte durch die gleichzeitige Aufnahme von Bezugslinien, die nur wenig von den Kupferlinien entfernt waren, gesteigert werden. Gleichzeitig wird durch die Diamantlinien eine Herabsetzung der systematisch auftretenden Fehler erreicht.

Diese sind: Die Ungenauigkeit der Ausmessung der Linienabstände auf dem Film, Temperaturunterschiede während der Aufnahme, Schrumpfung des Films beim Trocknen, verschieden glatte Anlage des Filmes an der Kamerawand und der Zustand des Präparats. Als weitere Fehlerquelle kommt dann noch die endliche Dicke der Diamantschicht hinzu.

Die Ausmessung der Linien bzw. Punktabstände erfolgte durch Glasmaßstab und Ablesung mittels Lupe. Bei scharfen Linien wurde eine

[1]) Indizes der C (331)-Linie sind zu vertauschen.

Genauigkeit von $\pm$ 0,05 mm leicht erreicht. Ausmessungen des gleichen Films zu verschiedenen Tageszeiten an verschiedenen Tagen ergaben sogar eine Genauigkeit von $\pm$ 0,025 mm. Wie groß ist nun dieser Einfluß auf die Gitterkonstante?

Es ist[1])

$$\frac{\Delta a}{a} = \operatorname{ctg} \vartheta \Delta \vartheta \tag{3}$$

und[2])

$$\Delta \vartheta = \frac{r}{2A} \Delta r. \tag{4}$$

Gleichung (4) in (3) eingesetzt, ergibt

$$\frac{\Delta a}{a} = \operatorname{ctg} \vartheta \frac{1}{2A} \Delta r. \tag{5}$$

Diese Gleichung sagt aus, daß der prozentuale Fehler mit wachsendem Winkel ϑ kleiner wird; die dem ctg folgende Änderung ist eine sehr rasche. Ferner wird der prozentuale Fehler mit wachsendem Kameradurchmesser ebenfalls kleiner.

Der Winkel ϑ ist abhängig von der Gitterkonstante und der verwendeten Röntgenwellenlänge. Verändert kann nur die Wellenlänge werden, und bei der Auswahl wird ein möglichst großer Winkel ϑ zu erreichen versucht. Am geeignetsten ergab sich Kupferstrahlung, der größte Winkel ist $\vartheta = 72^0\,18'\,50''$ bei $a_{Cu} = 3{,}6083$ Å. Ist nun die Meßgenauigkeit auf dem Film $r = 0{,}05$ mm, so wird Gleichung (5)

$$\frac{\Delta a}{a} = \pm\, 0{,}0106\ \%.$$

Umgerechnet auf den Wert der Gitterkonstante von $a = 3{,}6083$ Å ergibt dies eine Änderung von $\pm$ 3,6 Einheiten der vierten Dezimale.

Bei einer Temperaturschwankung von $\pm 3^0$ beträgt bei einem Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha = 0{,}000012$[3]) die bei der Gitterkonstante hervorgerufene Änderung $\pm$ 1,2 Einheiten der vierten Dezimale.

Die Schrumpfung des Films ist bei den verwendeten doppelseitig begossenen Filmen praktisch gleich Null. Der Einfluß der unvollkommenen Filmanlage an der Kamerawand läßt sich rechnerisch nicht bestimmen, jedoch ist durch sorgfältiges und gleichmäßiges Arbeiten eine möglichst

---

[1]) Durch Differenzierung der Gleichung $a = \frac{\lambda}{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\ \frac{1}{\sin \vartheta}$ erhalten.

[2]) Durch Differenzierung der Gleichung $\vartheta = r/2A$ erhalten.

[3]) Aus Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1923, S. 1218.

starke Verminderung und eine gleichbleibende Größe dieses Fehlers zu erreichen. Weiter ist darauf zu achten, daß die Oberfläche des Präparats einwandfrei ist. Dies war bei den in gebohrten Graphittiegeln erschmolzenen Einkristallstäben leicht zu erreichen. Poröse Stellen, wie sie Sachs und Ageew[1]) auf der Silberseite des Systems Ag—Cu beobachtet haben, treten hier nicht auf.

Da für die Zentrierung der Kristalle eine feststehende Zangenspannung verwendet wurde, andererseits aber die Kristalle nach dem Tempern leicht abgeätzt wurden, so trat damit eine geringe Vergrößerung des effektiven Kameraradius ein. Es soll daher berechnet werden, welchen Einfluß eine Verschiebung des Präparats aus dem Mittelpunkt heraus in Richtung des einfallenden Strahles auf die Genauigkeit der Gitterparameter ausübt.

Ausgemessen wird die Entfernung Kupferlinie—Diamantlinie, diese beträgt als größten Wert $e = 5{,}35$ mm. Wird nun das Präparat um 0,1 mm aus dem Mittelpunkt entfernt, so erfährt der Kameraradius ebenfalls eine Veränderung um 0,1 mm; da aber der zusätzliche Winkel α immer mit einem Wert von $2\,\text{Å} = 154$ mm berechnet wurde, so ist dieser Winkel um den Winkel $\alpha'' = 11''$ zu groß. Umgerechnet auf die Gitterkonstante ergibt dies eine Änderung von 6 Einheiten der fünften Dezimale. Der Einfluß ist so gering, daß er durchaus vernachlässigt werden kann.

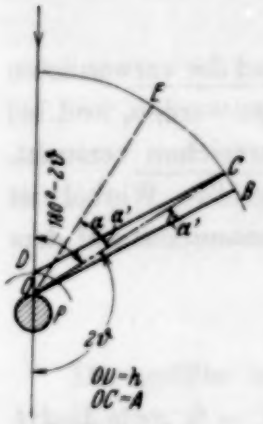


Fig. 4. Einfluß der aufgetragenen Diamantschicht auf den Reflexionswinkel.

Durch das Auftragen der Diamantschicht auf den Kristall ist die Reflexionsstelle für Diamant gegenüber derjenigen des Kristalls verschoben. Beträgt die Stärke der Diamantschicht d mm, so beträgt nach Berechnung der Absorptionsverhältnisse bei $d = 0{,}1$ mm der Anteil der tiefsten Schicht an der Intensität der Diamantlinie 0,89 von dem der oberen Schichten. Dies bedeutet, daß als Reflexionspunkt nicht die äußerste Schicht für eine Berechnung in Frage kommt, sondern nur die halbe Schichtdicke.

In Fig. 4 sei nun P das Präparat, O der Mittelpunkt der Kamera und $O - D$ die halbe Schichtdicke des aufgetragenen Diamantpulvers. So ist B die Lage der Diamantlinie, wenn die Reflexionsstelle in O liegt, und C, wenn sie in D liegt. E sei die Lage der Kupferlinie. Wie aus der Figur

[1]) N. Ageew u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **63**, 293—303, 1930.

zu ersehen ist, ist der zusätzliche Winkel um den Winkel α' zu klein. Dieser Winkel läßt sich aus Dreieck ODC berechnen. Bekannt ist $OD = d/2 = h$, $OC = A =$ Radius der Kamera und der Beugungswinkel $2\,\vartheta$, damit ist aber auch der Winkel $COD = (180^0 - 2\,\vartheta)$ bekannt. Es verhält sich

$$\sin \alpha' : \sin (180^0 - 2\,\vartheta) = h : A$$

oder

$$\alpha' = \frac{\sin (180^0 - 2\,\vartheta) \cdot h}{A}. \qquad (6)$$

Die Dicke h ist für die Proben, bei denen das Diamantpulver auf eine Cellophanunterlage aufgebracht wurde, gleich der gesamten Schichtdicke der Unterlage plus der halben Diamantschicht, also

$$h = 0{,}05 + 0{,}042 = 0{,}092 \text{ mm}.$$

Dieser Wert in Gleichung (6) eingesetzt, ergibt für den Winkel

$$\alpha' = 2'\,20''.$$

Die mit α errechnete zu große Gitterkonstante muß um den Betrag a' verkleinert werden. α' auf die Größe der Gitterkonstante umgerechnet, ergibt:

$$a' = 0{,}001\,11 \text{ Å}.$$

Weiterhin ist zu berücksichtigen der Einfluß der veränderlichen Schichtdicke des aufgetragenen Diamantpulvers. Durch verschiedene Messungen wurde diese zu $\pm$ 0,015 mm als maximale für die Genauigkeitsberechnung in Frage kommende Änderung ermittelt. Dadurch erfährt die Gitterkonstante eine Änderung von $\pm$ 0,00016 Å.

Außerdem ist bei der geringen Absorption eine zu starke Diamantschicht an einer Verbreiterung der Diamantlinie erkennbar. Aufnahmen, bei denen eine derartige Verbreiterung zu erkennen war, wurden nochmals unter Verwendung einer neuen, schwächeren Diamantschicht angefertigt.

Zusammenfassend ist die *Relativgenauigkeit der Gitterkonstante* somit vorwiegend von folgenden Einflüssen abhängig:

1. Abstandsmessung auf dem Film . . . . . $\pm$ 0,00036 Å
2. Temperaturänderung des Präparates während der Aufnahme . . . . . $\pm$ 0,00012 Å
3. Wechselnde Schichtdicke des Diamanten . . . . $\pm$ 0,00016 Å

Dies ergibt als größten möglichen Fehler eine Änderung von $\pm$ 6,4 Einheiten der vierten Dezimale. In Prozenten ausgedrückt sind dies $\pm$ 0,018%. Diese Genauigkeit ist es, die für einen Vergleich der gemessenen Werte unter sich ausschlaggebend ist.

Wird nun noch der Einfluß der Unsicherheit des benutzten Ausgangswertes für die Diamantgitterkonstante auf die Gitterkonstante des Kupfers und seiner Legierungen bestimmt, so kann die *Genauigkeit des Absolutwertes der Gitterkonstanten* angegeben werden.

Die Gitterkonstante für Diamant war $a = 3{,}5597 \pm 0{,}0010$ Å. Umgerechnet ergibt die Fehlergrenze eine Änderung des benutzten Reflexionswinkels für Diamant um $\pm 2' 42''$, dies macht bei der Gitterkonstante des reinen Kupfers $\pm 0{,}0011$ Å aus.

Wird diese Ungenauigkeit zu dem oben angegebenen maximalen Fehler des Relativwertes hinzuaddiert, so wird der maximal mögliche Fehler der bestimmten Absolutgitterkonstante zu $\pm 0{,}0017$ Å oder $\pm 0{,}049\%$ erhalten.

Es sind somit z. B. die *Absolutgitterkonstanten* der beiden verwendeten Kupfersorten:

1. Sorte $3{,}6083 \pm 0{,}00174$ Å,
2. Sorte $3{,}6085 \pm 0{,}00174$ Å.

VI. Versuche an Einkristallen der ersten Kupfersorte.

1. Bestimmung der Gitterkonstantenänderungslinie. Die Gitterkonstantenänderungslinie gibt die Änderung der Gitterkonstante gesättigter Lösungen

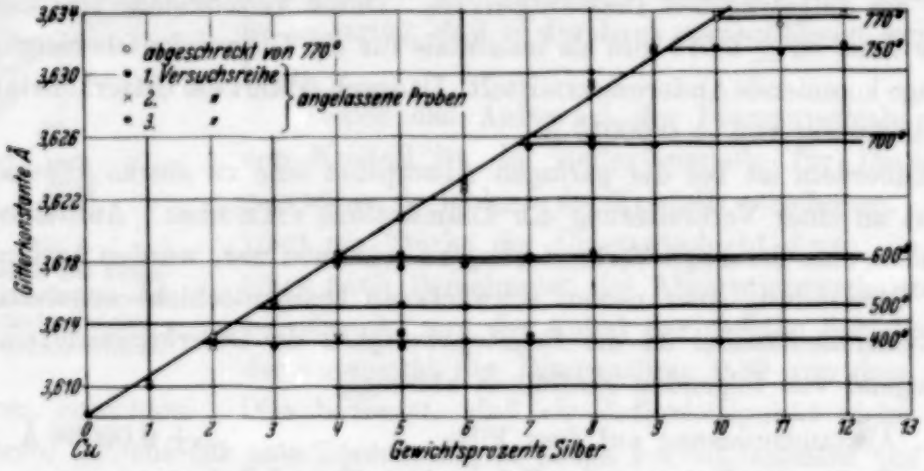


Fig. 5. Gitterkonstanten abgeschreckter und bei verschiedenen Temperaturen angelassener Einkristalle (1. Kupfersorte).

mit wachsender Konzentration der Legierungskomponente an (geneigte Linie in Fig. 5). Experimentell wird sie erhalten, wenn sämtliche Legierungen bei der eutektischen Temperatur getempert und abgeschreckt werden. Im vorliegenden Fall wurden die Kristalle bei 800 bzw. 780° (von 6% an) getempert und in Wasser von Zimmertemperatur abgeschreckt. Die Er-

Tabelle 2. Gitterkonstanten (Mittelwerte) abgeschreckter und bei verschiedenen Temperaturen angelassener Einkristalle.

Zusammensetzung		Behandlung					Gitterkonstante
Gew.-% Ag	Atom-% Ag	abgeschreckt von		geglüht bei		Versuchsreihe	Å
0	0	800°	24 Std.				3,6083
1	0,593	800	24				3,6102
2	1,195	800	24				3,6128
3	1,796	800	24				3,6154
4	2,42	800	24				3,6183
5	3,01	800	24				3,6207
6	3,66	780	24				3,6229
7	4,26	780	24				3,6253
8	4,88	780	24				3,6295
9	5,61	780	24				3,6316
10	6,16	770	24				3,6337
11	6,75	770	24				3,6331
12	7,39	770	24				3,6337
3	1,796	600	24	400°	120 Std.	I	3,6126
4	2,42	800	24	400	120	II	3,6131
5	3,01	600	24	400	120	I	3,6130
6	3,66	600	24	400	120	I	3,6128
7	4,26	800	24	400	190	III	3,6132
10	6,16	800	24	400	72	III	3,6127
5	3,01	800	24	500	24	III	3,6152
6	3,66	800	24	500	24	III	3,6150
4	2,42	400	120	600	48	II	3,6182
5	3,01	700	24	600	24	I	3,6181
6	3,66	400	120	600	48	II	3,6180
7	4,26	700	24	600	24	I	3,6182
7	4,26	400	190	600	48	II	3,6182
8	4,88	780	24	600	24	III	3,6185
8	4,88	780	24	700	24	I	3,6259
8	4,88	780	24	700	24	III	3,6254
9	5,61	780	24	700	24	III	3,6254
10	6,16	770	24	750	24	III	3,6316
11	6,75	770	24	750	24	III	3,6313
12	7,39	770	24	750	24	III	3,6318

gebnisse sind in Tabelle 2 und in Fig. 5 dargestellt. Die Übereinstimmung ist bei den verschiedenen Kristallen eine recht gute. Die durch die Punkte gelegte Kurve ist, wie aus der Fig. 5 zu ersehen ist, mit hinreichender Genauigkeit geradlinig.

Theoretisch wird durch das Vegardsche Gesetz ebenfalls ein geradliniger Verlauf gefordert[1]). Nach ihm sollen sich die Gitterkonstanten von

[1]) Die rechnerische Durchführung zeigte innerhalb der Meßgenauigkeit bei Angabe der Silberkonzentration in Gewichtsprozenten geradlinigen Verlauf für die Gitterkonstantenänderungslinie. Die Berechnung des Neigungsfaktors erfolgte unter Zugrundelegen der Atomprozente, wie es das Vegardsche Gesetz auch fordert.

Mischkristallen additiv aus den Atomradien der reinen Komponenten ergeben.

Das Vegardsche Gesetz lautet:

$$a_{\text{Mischkr.}} = a_2 + c_1 \left(\frac{a_1 - a_2}{100}\right)^{1}).$$

Der Klammerausdruck ist ein Maß für die Neigung der Gitterkonstantenänderungslinie und damit für die Aufweitung des Gitters der reinen Ausgangskomponente. Er beträgt theoretisch 0,004686, experimentell bestimmt er sich zu 0,004142. Der experimentell bestimmte „Neigungsfaktor" ist wesentlich geringer als der theoretische, somit ist auch die erhaltene Gitteraufweitung nicht so groß, wie theoretisch hätte erwartet werden können. Ein Vergleich mit den Ergebnissen an anderen Mischungsreihen[2]) zeigt, daß häufig Abweichungen in diesem Sinne aufgefunden werden.

2. *Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Lösungslinie.* Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Lösungslinie werden die bisher benutzten Kristalle bei Temperaturen, die tiefer als die eutektische sind, angelassen und die Gitterkonstante bestimmt. Sämtliche bei der gleichen Temperatur behandelte und im heterogenen Gebiet liegende Konzentrationen ergeben dann die gleiche Gitterkonstante. Es sind dies die horizontalen Sättigungslinien in Fig. 5.

Durchgeführt wurden drei verschiedene Versuchsreihen, es war notwendig, festzustellen, ob die erhaltenen Ergebnisse beim jeweiligen gleichen Endzustand übereinstimmen. Das Tempern der einzelnen Proben erfolgte bei Temperaturen höher als 600° im Vakuum; bei tieferen Temperaturen wurde die Probe in ein evakuiertes Glasrohr eingeschmolzen, sodann getempert und dann mitsamt dem Glasrohr abgeschreckt. Letzteres zersprang sofort im Wasser, so daß die Abschreckung dennoch sehr kräftig war. Außerdem sind bei Temperaturen von 500° und weniger die Diffusionsvorgänge sehr träge, vor allem im Einkristall, so daß eine falsche Gleichgewichtseinteilung durch zu langsames Abschrecken nicht zu befürchten ist.

1. Versuchsreihe. Sämtliche Proben wurden bei 800 bzw. bei 780° (von 6% an) 24 Stunden im Vakuum getempert, sodann in Wasser von Zimmertemperatur abgeschreckt. Die Weiterbehandlung bestand darin,

---

[1]) a_2 = Gitterkonstante des reinen Kupfers, a_1 = Gitterkonstante des reinen Silbers, c_1 = Atomprozente Silber.

[2]) A. Westgren u. A. Almin, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 14, 1929; A. E. van Arkel u. I. Bosart, ZS. f. Krist. **68**, 475, 1928; G. Sachs u. I. Weerts, ZS. f. Phys. **60**, 481, 1930.

daß jede Probe zunächst bei 700, dann bei 600° je 24 Stunden getempert wurde, sodann bei 400° bis zu 120 Stunden. Ein Zwischenglühen bei 800° fand *nicht* statt.

Es zeigte sich, daß bei 400° eine Temperzeit von 24 Stunden nicht genügte, um eine vollkommene Einstellung des Gleichgewichtes zu erhalten. Die Interferenzen waren schwach verbreitert. Bei 5% Ag ergab sich nach 24 Stunden bei nur wenig verbreiterten Interferenzpunkten eine Gitterkonstante von $a = 3{,}6152$, bei 120 Stunden wurde $a = 3{,}6125$ gemessen. Die Interferenzen waren scharf. Der Unterschied ist recht beträchtlich. Des weiteren wurde festgestellt, ob eine Temperzeit von 120 Stunden genügt, oder ob bei noch größeren Zeiten nochmals eine weitere Änderung eintritt. Zu diesem Zweck wurde eine Probe mit 7% Ag von 780° abgeschreckt und bei 400° verschieden lang getempert (Tabelle 3).

Tabelle 3. Gleichgewichtseinstellung einer von 780° abgeschreckten Probe mit 7% Ag bei 400°.

Gesamttemperzeit Std.	Gitterkonstante Å
2	3,6253
24	3,6150
72	3,6129
190	3,6131

Bei 72 Stunden hat sich das Gleichgewicht schon so vollkommen eingestellt, daß innerhalb der Meßgenauigkeit eine Änderung bei weiterer Ausdehnung der Temperzeit nicht mehr festgestellt werden konnte. Die Zeit von 120 Stunden, die bei 400° angewandt wurde, hat sich demnach als ausreichend erwiesen.

II. Versuchsreihe. Bei dieser Reihe erfolgte die Einstellung des Gleichgewichtes von tieferen Temperaturen aus. Die Proben wurden bei 780° getempert und abgeschreckt, sodann bei 400° bis zu 150 Stunden getempert. Dieselbe Probe wurde nun bei 600° 48 Stunden und endlich bei 700° noch 24 Stunden getempert. Ein Zwischenglühen bei 780° fand *nicht* statt. Es zeigte sich, daß die angewandten Temperzeiten genügten, um den Gleichgewichtszustand zu erhalten. Die Ergebnisse stimmen gut mit der ersten Versuchsreihe überein (Fig. 5).

III. Versuchsreihe. Bei dieser letzten Reihe wurden sämtliche Proben bei 780° getempert, dann bei 400, 500, 600, 700 und 750° *unter jeweiligem Zwischenglühen bei* 780° zwischen den einzelnen Versuchen getempert und abgeschreckt. Auch die Ergebnisse dieser Versuchsreihe lassen sich zwanglos

in die anderen Ergebnisse einreihen und bestätigen die bisher gefundenen Gitterwerte (Fig. 5).

Die Einstellung des Gleichgewichtes war bei allen drei Versuchsreihen vollkommen erreicht, wie die gute Übereinstimmung der Ergebnisse (Fig. 5) zeigt. Es zeigt sich somit, daß die Einstellung des Gleichgewichtes von höheren zu tieferen Temperaturen, oder von tieferen zu höheren Temperaturen für das Endergebnis bei genügend langer Temperzeit keinen Einfluß ausübt.

Unterhalb 400° konnte eine Verschiebung der Interferenzen nicht mehr beobachtet werden. Die Diffusion geht hier so langsam vor sich, daß selbst bei 550stündigem Tempern bei 300° einer von 780° abgeschreckten Probe mit 3 und 5% Ag keine Änderung, nicht einmal eine geringe Verbreiterung der Interferenzen beobachtet werden konnte.

VII. Zusammenfassung der Untersuchungen an Einkristallen.

Eine Zusammenstellung der in den bisherigen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit ermittelten Werten der Gitterkonstanten an von 800 bzw. 780° abgeschreckten und bei verschiedenen Temperaturen angelassenen Proben zeigt Fig. 5. Der Schnittpunkt der horizontalen Sättigungslinien mit der Gitterkonstantenänderungslinie ergibt die bei der jeweiligen Temperatur vorhandene Löslichkeit (Tabelle 4 und Fig. 6).

Tabelle 4. Löslichkeit von Silber in Kupfer, bestimmt an Einkristallen.

Temperatur ° C	Gew.-% Ag	Gitterkonstante Å
400	1,9	3,6128
500	2,8	3,6151
600	4,0	3,6182
700	6,8	3,6254
750	9,1	3,6315
770	10,0	3,6335
779	10,4 (extrapoliert)	—

Der Verlauf der Lösungslinie zeigt eine starke Zunahme der Löslichkeit bei Annäherung an die eutektische Temperatur, bei dieser Temperatur beträgt die Löslichkeit 10,4% Ag, wie durch Extrapolation der Lösungslinie bis zu 779° erhalten wird.

Von früheren Messungen gibt Stockdale mit 8,1 Gew.-% die größte Löslichkeit bei 779° an, welche ebenfalls durch Extrapolation gefunden wird. Während seine Löslichkeit einen durchaus gleichmäßigen Verlauf

zeigt (Fig. 6), ist der Verlauf der Soliduslinie ziemlich ungleichmäßig. Sie zeigt bei etwa 900° und 7,5 % Ag ein starkes Abbiegen zu 8,1 % bei 779°. Dieses Abbiegen stützt sich lediglich auf eine einzige Messung bei 7,8 % und 878°, Punkt p' in Fig. 6. Wird die Soliduslinie ohne Rücksicht auf diesen Punkt p' in ihrem übrigen gleichmäßigen Verlauf fortgesetzt, wie die strichpunktierte Linie in Fig. 6 es zeigt, so trifft sie die Eutektikale bei etwa 10,3 %. Dieser Wert, verglichen mit dem in vorliegender Arbeit bestimmten von 10,4 %, würde eine recht gute Übereinstimmung ergeben. Der Grund, weshalb Stockdale die Soliduslinie in der eingezeichneten Weise angegeben hat, ist wohl der, Übereinstimmung mit dem durch die Löslichkeitslinie gefundenen Wert von 8,1 % zu bekommen, während bei höheren Konzentrationen keine Messungen vorgenommen wurden.

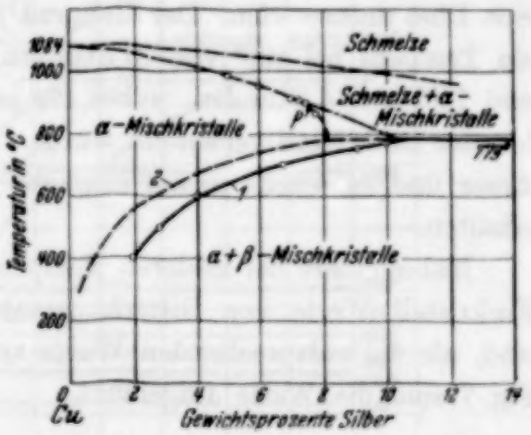


Fig. 6. Löslichkeit von Ag in Cu für Einkristalle (1), vielkristallines Material nach Ageew, Hansen und Sachs (2), Soliduslinien nach Stockdale.

Die röntgenographische Untersuchung an Einkristallen ergab gegenüber der röntgenographischen Untersuchung von Ageew, Hansen und Sachs[1]) und den Leitfähigkeitsmessungen von Stockdale[2]) eine starke Verschiebung der Löslichkeit zu höheren Konzentrationen. Andererseits war aber die Übereinstimmung und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung recht gut, somit erschien es notwendig, weitere Versuche zur Klärung der Verschiedenheiten anzustellen.

Der einzige Unterschied zwischen beiden Arbeiten besteht nach dem Vorhergehenden in der Art des Untersuchungsmaterials. In der vorliegenden Arbeit wurden durchweg Einkristalle verwendet, in den beiden anderen Arbeiten vielkristallines Material (bei der Untersuchung von Stockdale sehr feinkörniges Material, das durch einen hohen Verformungs- und Bearbeitungsprozeß, Hämmern und Walzen mit Zwischenglühen, erhalten wurde). Es drängte sich nun die Frage auf: *Hat der Einkristall eine höhere Löslichkeit als vielkristallines Material?* Diese Frage dürfte zur Kenntnis des Wesens der Einkristalle von großer Bedeutung sein.

[1]) D. Stockdale, l. c.
[2]) N. Ageew, M. Hansen u. G. Sachs, l. c.

Die weiteren Versuche wurden daher in dieser Richtung unternommen. Es wäre auch denkbar, daß durch Ausgangsmaterial mit verschiedenen Verunreinigungen die Verschiedenheit der Löslichkeit hervorgerufen werden könnte. Auf diese Frage wird in Kap. X näher eingegangen werden.

VIII. Versuche an vielkristallinem Material der ersten Kupfersorte.

1. Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Lösungslinie mit verformten und rekristallisierten Einkristallen. Es wurden Einkristalle der Legierung mit 10%, an denen die bisher ausgeführten Untersuchungen vorgenommen worden waren, einer Kaltverformung durch Ziehen durch eine Düse unterworfen. Der Ziehgrad[1]) betrug 33%. Des weiteren erfolgte ein Tempern bei 400° von 72 Stunden, bei 500° von 24 Stunden, bei 600 und 700° von 6 Stunden, wobei für jede Temperatur ein besonderer verformter Einkristall verwendet wurde. Durch das Tempern rekristallisierte dieser und es wurde so auf einfache Weise ein vielkristallines Material erhalten.

Insbesondere bei niederen Temperaturen wurden mit dem verformten Einkristall Werte von Gitterkonstanten erhalten, die wesentlich *kleiner* sind, als die entsprechenden Werte von Einkristallen. In Tabelle 5 und Fig. 7 sind die Werte aufgeführt.

Tabelle 5. Vergleich der Gitterkonstanten von Einkristallen mit vielkristallinem Material.

Temperatur °C	Gitterkonstanten		
	Einkristalle Å	vielkristallines Material Å	nach Ageew, Hansen und Sachs Å
400	3,6128	3,6100	3,6108
500	3,6151	3,6129	3,6138
600	3,6182	3,6160	3,6169
700	3,6254	3,6249	3,6258
770	3,6335	3,6343	3,6316

Sehr deutlich sind die Unterschiede bei 400, 500 und 600°, während bei 700 und 770° die Werte von beiden Materialarten zusammenfallen.

Ein Vergleich mit der Arbeit von Ageew, Hansen und Sachs zeigt, daß durch das Verformen und Rekristallisieren der Einkristalle solche

[1]) Ist d der Durchmesser des Einkristalls vor dem Ziehen, d' nach dem Ziehen, so ist der Ziehgrad $z = \frac{d - d'}{d}$.

Gitterkonstanten erhalten wurden, die innerhalb der Meßfehler mit oben genannter Arbeit übereinstimmen (Tabelle 5). Ein wesentlicher Unterschied besteht nur in der Gitterkonstante hoher von 770° abgeschreckter Konzentrationen. Sie beträgt in der vorliegenden Arbeit im Mittel bei 10% 3,6343 Å gegenüber 3,6316 Å bei 10,6% Ag. Hierdurch wird nun zwar nicht der allgemeine Verlauf der Lösungslinie grundlegend beeinflußt, sondern nur die Grenzkonzentration bei der eutektischen Temperatur. Da jedoch bei dieser Temperatur geringe Temperaturschwankungen bei der Wärmebehandlung und beim Herausbringen der Proben aus dem Ofen zum

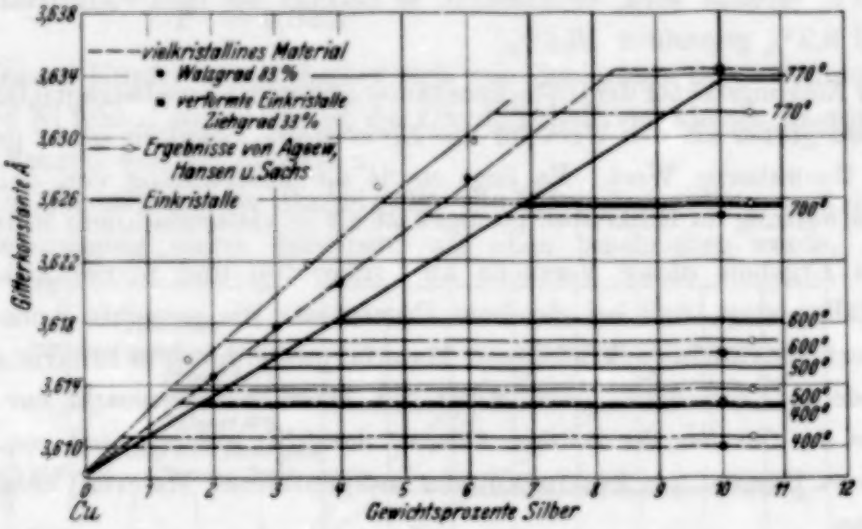


Fig. 7. Gitterkonstanten abgeschreckter und bei verschiedenen Temperaturen angelassener Legierungen der ersten Kupfersorte.

Abschrecken sich sehr viel stärker in der Gitterkonstante bemerkbar machen als bei tieferen Temperaturen, so ist dieser Unterschied für das Gesamtergebnis von geringer Bedeutung.

2. *Bestimmung der Gitterkonstantenänderungslinie.* Legierungen mit 2, 3, 4, 6 und 10% Ag wurden durch Kaltwalzen um 83% verformt, bei 770° getempert und in Wasser abgeschreckt. Das Ausgangsmaterial war dasselbe, wie bei der Herstellung der Einkristalle.

Zu diesen Versuchen konnten die vorhandenen Einkristalle deshalb nicht verwendet werden, da mit ihnen kein genügend hoher Verformungsgrad erreicht wurde. Dieser aber war nach den bisherigen Erfahrungen zur Erzielung der Unterschiede notwendig.

Zur Röntgenaufnahme wurden die zylindrischen Stäbchen von 2 mm Durchmesser, auf denen das Diamantpulver mit Zaponlack aufgebracht

war, wie Einkristalle gedreht. Dadurch konnten scharfe, gleichmäßig geschwärzte Debyeringe erhalten werden, die eine sehr genaue Ausmessung erlaubten.

Die gemessenen Größen für die Gitterkonstanten des homogenen Mischkristalls weichen merklich von denen der Einkristalle ab, sie sind erheblich *größer* (Fig. 7).

Wie Fig. 7 zeigt, ist der größte erreichte Wert der Gitterkonstante bei beiden Materialarten der gleiche, er beträgt bei Einkristallen und bei vielkristallinem Material im Mittel 3,6340 Å. Allerdings ist der Silberprozentsatz, bei dem er erreicht wird, verschieden, er beträgt bei dem vielkristallinen Material 8,2% gegenüber 10,4%.

Der Neigungsfaktor der Gitterkonstantenänderungslinie beträgt 0,00505, er ist also größer als der Wert für die Einkristalle, ebenfalls ist er größer als der theoretische Wert. Es liegt somit die Erscheinung vor, daß die Gitteraufweitung im Einkristall geringer ist als in vielkristallinem Material.

Das Ergebnis dieser Versuche an verformten und rekristallisierten Einkristallen zeigt, daß bei gleichem Prozentsatz die erreichte Änderung der Gitterkonstante in vielkristallinem Material größer ist als in Einkristallen. Dies bedeutet, daß die *Gitterkonstante von Mischkristallen nicht nur eine Funktion des Gehaltes der zweiten Atomart darstellt, sondern auch von dem kristallinen Zustand* (ob Einkristall oder vielkristallines Material) *abhängig sein kann.*

Als bisheriges Hauptergebnis läßt sich zusammenfassen:

1. Die Neigung der Gitterkonstantenänderungslinie, deren Schnittpunkte mit den horizontalen Sättigungslinien die Löslichkeitsgrenzen ergeben, ist abhängig von dem kristallinen Zustand, sie verläuft bei Einkristallen weniger steil als bei vielkristallinem Material.

2. Durch diese Neigungsänderung werden die Schnittpunkte bei vielkristallinem Material zu kleineren Konzentrationen hin verschoben. Dadurch wird bei vielkristallinem Material eine geringere Löslichkeit der zweiten Komponente erhalten.

3. Die experimentell erhaltene Verschiebung der Löslichkeit ist jedoch bei allen Temperaturen außer bei 770 und 700° größer, als nach dem Vorstehenden zu erwarten wäre. Bei tieferen Temperaturen als 700° findet auch eine mit abnehmender Temperatur zunehmende Verschiebung der horizontalen Sättigungslinien statt, und zwar verlaufen diese bei vielkristallinem Material bei kleineren Gitterkonstanten als bei Einkristallen.

IX. Versuche an einer Kupfersorte größerer Reinheit.

Zur Nachprüfung der bisherigen Ergebnisse schien es notwendig, die Versuche mit einer Kupfersorte größerer Reinheit[1]) (Kupfersorte 2) zu wiederholen. Die Zusammensetzung dieses nicht umgeschmolzenen amerikanischen Elektrolytkupfers ist:

Pb = 0,0039	S = 0,0082
Sn = 0,0031	Bi, As = 0,0
Fe = 0,0092	Sb, Ni = 0,0
Zn = Spuren	Oxydulgehalt = Spuren
P = 0,0031	

Dieses Kupfer unterscheidet sich von der ersten Sorte dadurch, daß Bi und Ni fehlen, außerdem ist der Oxydulgehalt viel kleiner, dagegen sind noch Spuren von Zn enthalten.

Die Herstellung der Einkristalle, die Wärmebehandlung und die Versuchsanordnung waren dieselben, wie oben beschrieben wurde. Aufge-

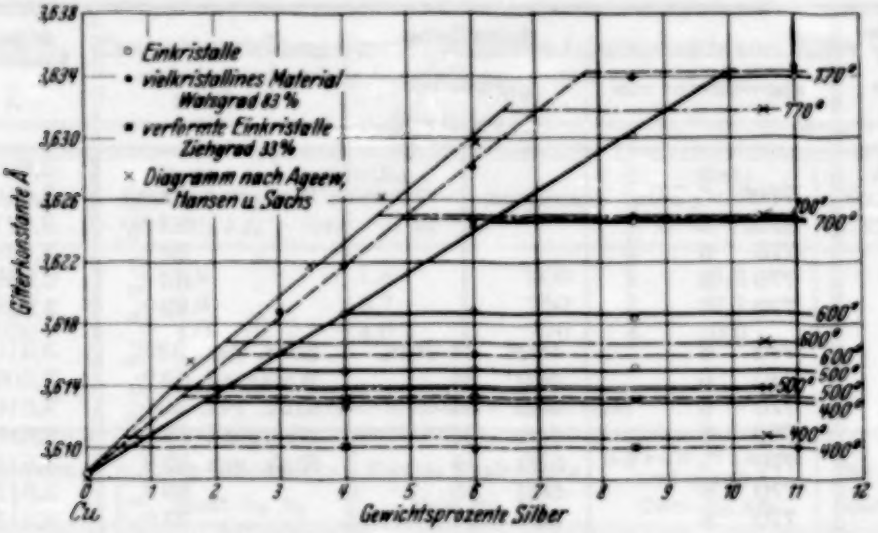


Fig. 8. Diagramm der zweiten Kupfersorte.

nommen wurden die Gitterkonstantenänderungslinie und die Sättigungslinien im heterogenen Gebiet an Einkristallen und vielkristallinem Material.

1. Versuche an Einkristallen. Sämtliche Proben wurden bei 770° getempert und in Wasser abgeschreckt (Tabelle 6 und Fig. 8).

Innerhalb der Genauigkeitsgrenzen konnte vollkommene Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ersten Kupfersorte in bezug auf die

[1]) Auch an dieser Stelle sei den Hirsch, Kupfer- und Messingwerken für die freundliche Überlassung des Elektrolytkupfers bestens gedankt.

Tabelle 6. Gitterkonstanten von Einkristallen verschieden behandelter Legierungen.

Zusammensetzung		Behandlung				Gitterkonstante
Gew.-% Ag	Atom-% Ag	abgeschreckt von		geglüht bei		Å
0	0					3,6085
4	2,42	770°	6 Stdn.			3,6187
6	3,66	770	6			3,6243
8,5	5,20	770	6			3,6302
11	6,75	770	6			3,6339
8,5	5,20	500	24	400°	48 Stdn.	3,6131
6	3,66	500	24	400	48	3,6129
4	2,42	500	24	400	48	3,6127
8,5	5,20	600	12	500	24	3,6152
6	3,66	600	12	500	24	3,6151
4	2,42	770	6	500	24	3,6149
8,5	5,20	700	6	600	12	3,6184
6	3,66	700	6	600	12	3,6188
8,5	5,20	770	6	700	6	3,6246

Tabelle 7.
Gitterkonstanten von vielkristallinem Material verschieden behandelter Legierungen.

Zusammensetzung Gew.-% Ag	Behandlung					Gitterkonstante Å
	abgeschreckt von		geglüht bei		mechanische Behandlung	
0						3,6058
3	770°	6 Stdn.			Walzgrad 83%	3,6188
4	770	6			„ 83%	3,6218
6	770	6			„ 83%	3,6281
8,5	770	6			„ 83%	3,6339
11	770	6			„ 83%	3,6346
4	770	6	400°	24 Stdn.	Eink. gez. 33%	3,6101
6	770	6	400	24	Walzgrad 83%	3,6099
8,5	770	6	400	24	Eink. gez. 33%	3,6100
11	770	6	400	24	Walzgrad 83%	3,6100
4	770	6	500	15	Eink. gez. 33%	3,6132
6	770	6	500	15	„ „ 33%	3,6134
8,5	770	6	500	15	„ „ 33%	3,6131
6	770	6	600	6	Walzgrad 83%	3,5160
6	770	6	700	6	„ 83%	3,6246
8,5	770	6	700	6	„ 83%	3,6248

Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante erreicht werden. Eine geringe Änderung ergab sich nur in der Neigung der Gitterkonstantenänderungslinie, die Gitteraufweitung ist um ein geringes größer. Jedoch lassen sich dadurch nicht die Verschiedenheiten gegenüber der Arbeit von Ageew, Hansen und Sachs erklären. Vielmehr scheinen diese Verschiedenheiten in den Neigungsfaktoren für Einkristalle beider Kupfersorten durch die verschiedenen Verunreinigungen hervorgerufen zu sein.

Es konnte somit die „Einkristall-Lösungslinie" von Silber in Kupfer gut bestätigt werden.

2. Versuche an vielkristallinem Material. Auch hier wurden für einen Teil der Versuche Einkristalle (s. Tabelle 7) durch Ziehen (Ziehgrad 33%) kaltverformt und bei der entsprechenden Temperatur getempert. Des weiteren wurde das gleiche Ausgangsmaterial kaltgewalzt. Der Walzgrad betrug 83%. Dieses letztere Material wurde zur Bestimmung der Gitterkonstantenänderungslinie verwendet.

Tabelle 7 und Fig. 8 zeigen das Ergebnis dieser Versuche. Ein Vergleich mit Tabelle 5 zeigt die Übereinstimmung der Sättigungswerte der Gitterkonstanten im heterogenen Gebiet mit den Versuchen an deformierten Einkristallen der ersten Kupfersorte und den Angaben der Gitterkonstanten der Arbeit von Ageew, Hansen und Sachs.

Die Neigung der Gitterkonstantenänderungslinie hat wie bei den Einkristallen dieser zweiten Kupfersorte eine Änderung zu einem steileren Verlauf erhalten. Er beträgt 0,00549.

Tabelle 8. Zusammenstellung der verschiedenen Lösungswerte von Silber in Kupfer in Gewichtsprozenten.

Einkristalle.

Temperatur	Erste Kupfersorte Gew.-% Ag	Zweite Kupfersorte Gew.-% Ag	Temperatur	Erste Kupfersorte Gew.-% Ag	Zweite Kupfersorte Gew.-% Ag
400	1,9	1,8	700	6,8	6,4
500	2,9	2,7	750	9,2	—
600	4,0	4,0	770	10,0	9,8

Vielkristallines Material.

Temperatur °C	Erste Kupfersorte Gew.-% Ag	Zweite Kupfersorte Gew.-% Ag	Ageew, Hansen und Sachs Gew.-% Ag	Stockdale Gew.-% Ag
400	0,4	0,4	0,6	0,5
500	1,5	1,5	1,4	1,5
600	2,5	2,3	2,1	2,6
700	5,3	5,0	4,6	4,6
770	8,3	7,8	6,5	7,5

Bemerkenswert ist noch, daß bei den Untersuchungen an Einkristallen und vielkristallinem Material bei beiden Kupfersorten die bei den höchsten Konzentrationen und den Temperaturen von 770 und 700° erreichten Gitterkonstanten immer den gleichen Betrag ergaben. Nur ist, wie schon bemerkt, bei dem vielkristallinen Material die dazugehörende Konzentration kleiner.

Es scheint somit unabhängig von der Materialart eine Grenzaufweitung des Ausgangsgitters bei beschränkter Löslichkeit der beiden Komponenten ineinander vorhanden zu sein. Diese wird je nach der Materialart bei verschiedenen Konzentrationen erreicht.

Als Ergebnis dieser Versuche konnte die „Vielkristall-Lösungslinie" von Silber in Kupfer gut bestätigt werden.

Aus den Versuchen mit einer zweiten Kupfersorte konnten somit die bisherigen Untersuchungen voll bestätigt werden. Eine Zusammenstellung der für Einkristalle und vielkristallines Material gefundenen Lösungswerte mit denen von Ageew, Hansen und Sachs[1]) und von Stockdale[2]) in Tabelle 8 zeigt eine gute Übereinstimmung der verschiedenen Werte innerhalb der beiden Materialarten. Der Unterschied zwischen Einkristallen und vielkristallinem Material ist sehr deutlich zu erkennen.

X. *Einfluß der Verunreinigungen.*

Die Vergleichsmöglichkeiten von Untersuchungen an Metallen werden oft durch den Einfluß der Beimengungen beeinträchtigt. Wie das bisherige Ergebnis der vorliegenden Arbeit zeigt, üben hier die geringen Verschiedenheiten in der Reinheit der beiden Kupfersorten keinen Einfluß von grundlegender Bedeutung aus.

Es zeigen sich jedoch geringe Unterschiede in den verschiedenen Neigungsfaktoren für Einkristalle und für vielkristallines Material der beiden Kupfersorten (Tabelle 9).

Tabelle 9. Neigungsfaktoren der verschiedenen Kupfersorten bei Einkristallen und vielkristallinem Material.

	Einkristall	Vielkristallines Material
Erste Kupfersorte	0,004 142	0,005 05
Zweite Kupfersorte	0,004 24	0,005 49
Kupfer der Arbeit von Ageew, Hansen und Sachs	—	0,0026 bis 0,0058
Allgemeines Additivitätsgesetz	0,004 686	0,004 686

Es erscheint wahrscheinlich, daß die Verschiedenheiten innerhalb der beiden Materialarten der zwei Kupfersorten auf die Reinheitsunterschiede zurückzuführen sind. Ob die *verschiedene Größe der Änderung* des Neigungsfaktors bei Einkristallen und bei vielkristallinem Material auf eine ver-

[1]) N. Ageew, M. Hansen u. G. Sachs, l. c.
[2]) D. Stockdale, l. c.

schieden starke Wirksamkeit der Verunreinigungen in Einkristallen und in vielkristallinem Material zurückzuführen ist, läßt sich jedoch nicht entscheiden.

Dazu kommt, daß in den Gitterkonstanten der angelassenen Legierungen kein Einfluß der verschiedenen Beimengungen der beiden Kupfersorten festzustellen ist. Die Übereinstimmung ist sowohl bei den Einkristallen, als auch bei dem vielkristallinen Material gleich gut, wie Fig. 8 und 7 erkennen lassen.

Die Annahme, daß Verunreinigungen im Einkristall deshalb keinen Einfluß ausüben könnten, weil sie bei der Züchtung aus dem Schmelzfluß an die zuletzt erstarrende Stelle geschoben werden könnten, und, da dieser Bereich nie verwendet wurde, selbsttätig entfernt worden seien, trifft nicht zu. Denn es ist von L. Graf[1]) durch Schliffe an Einkristallen mit Kupferoxyduleinschlüssen festgestellt worden, daß Verunreinigungen umwachsen werden. Durch Schliffe an Einkristallen der vorliegenden Untersuchungen konnte diese Erfahrung bestätigt werden.

Die Beobachtung, daß in übersättigter Lösung befindliches Eisen durch Kaltverformen und nachheriges Anlassen als ferromagnetische Kristallart aus dem Gitter ausgeschieden und der Mischkristall dadurch zur Einstellung seiner „wahren" Löslichkeit veranlaßt wird[2]), wirft die Frage auf, ob etwa durch derart ausgeschiedenes Eisen auch Silber mitgerissen werde und damit eine andere Gitterkonstante auftreten könne. Dies ist deshalb nicht zu erwarten, da bei 600° die Unterschiede der beiden Materialarten genau so wie bei 400° bestehen und bei 600° sich aber sämtliches Eisen wieder in fester Lösung befindet, denn Kupfer kann bei 600° etwa 0,15 % Fe[3]) lösen, der Eisengehalt der Kupfersorten beträgt aber nur 0,009 %.

XI. Verlauf des Ausscheidungsvorganges.

Ein von 780° abgeschreckter Einkristall mit 7 % Ag wurde verschieden lange bei 400° getempert. Dabei zeigte sich eine allmähliche Veränderung der Lage der Interferenzen und damit auch der Gitterkonstante (Fig. 9), bis nach 72stündigem Tempern der Endzustand erreicht war. Weiteres Tempern bis 193 Stunden ergab keine Änderung mehr (Tabelle 10). Das gleiche Ergebnis wurde auch mit einem Einkristall mit 10 % Ag (Fig. 9, Kurve 2) erhalten.

---

[1]) L. Graf, l. c. S. 400.
[2]) A. Kussmann u. J. Seemann, Naturwissenschaften **19**, 309, 1931.
[3]) G. Tamman u. W. Ölsen, ZS. f. anorg. Chem. **186**, 257, 1930.

Nach diesem Befund erfolgt die Einstellung eines Gleichgewichtes und die damit verbundene Ausscheidung im Einkristall durch allmählichen, kontinuierlichen Übergang des einen Gitters in das andere.

Gegenüber den Versuchen von Ageew, Hansen und Sachs stellte sich hier ein anderes Verhalten der Ausscheidung im Einkristall gegenüber dem vielkristallinen Material heraus. Bei letzterem sind beide Gitter, z. B. das bei 780° und das bei 300° beständige, nebeneinander auf der Röntgenaufnahme zu sehen; die Linienintensität ist verschieden und ändert sich mit der Anlaßdauer. Dieses Ergebnis wurde auch bei Versuchen mit vielkristallinem Material der vorliegenden Arbeit erhalten.

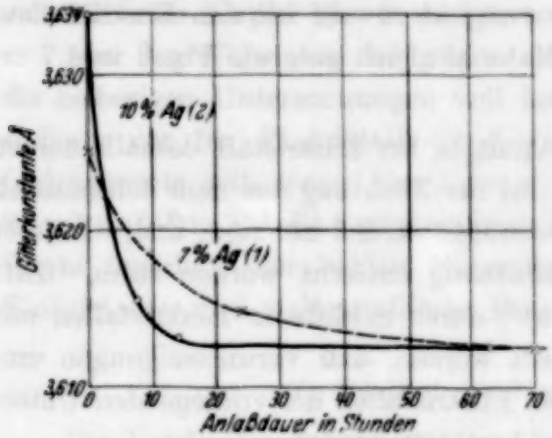


Fig. 9. Änderung der Gitterkonstante abgeschreckter und bei 400° angelassener Einkristalle mit 7 und 10 % Ag.

Den Verlauf des Ausscheidungsvorganges zeigt qualitativ Fig. 10. Aufgetragen ist, unter der Annahme, daß die Änderung der Gitterkonstante ein Maß für die Menge der ausgeschiedenen Komponente darstellt, der

Tabelle 10.

Verschiedenheit der Einstellung des Gleichgewichts bei Einkristallen und vielkristallinem Material bei abgeschreckten und bei 400° angelassenen Proben.

Einkristalle.

Glühzeit Stdn.	Zusammensetzung Gew.-% Ag	Gitterkonstante Å
24	7	3,6150
72	7	3,6129
190	7	3,6131

Vielkristallines Material.

Glühzeit Stdn.	Zusammensetzung Gew.-% Ag	Gitterkonstante Å
24	6	3,6101
24	8,5	3,6100
72	10	3,6099
Nach Ageew, Hansen und Sachs		
6	10,5	3,6108

prozentuale Anteil des ausgeschiedenen Silbers in Abhängigkeit von der Zeit. 100 % Ausscheidung sind erreicht, wenn die Endgitterkonstante erreicht ist.

Fig. 10 b zeigt eine kinetische Kurve bei vielkristallinem Material, wie sie von Ageew, Hansen und Sachs angegeben wurde. Die Kurve wurde aus dem Verhältnis der Intensitäten der bei 300° Anlaßtemperatur und der bei der Abschrecktemperatur vorhandenen Debyelinie bestimmt.

Es ist denkbar, daß in den kleinsten Körnern die Ausscheidung sich zuerst vollzieht, während sie in den übrigen nachfolgt. Nach dieser Auffassung

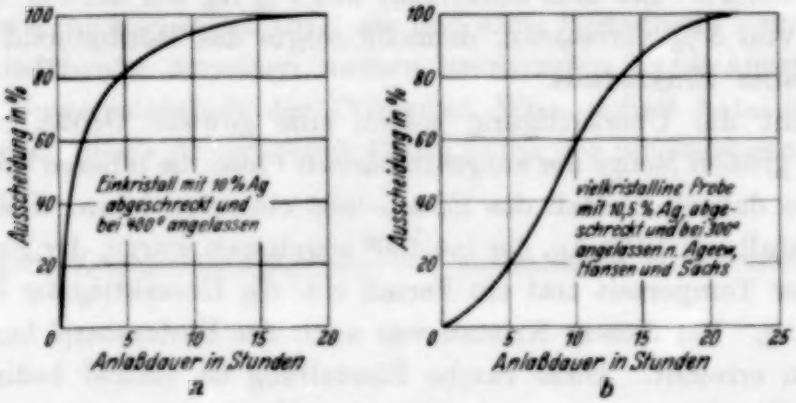

Ausscheidung in %
Einkristall mit 10% Ag abgeschreckt und bei 400° angelassen
Anlaßdauer in Stunden
a
Ausscheidung in %
vielkristalline Probe mit 10,5% Ag, abgeschreckt und bei 300° angelassen n. Ageew, Hansen und Sachs
Anlaßdauer in Stunden
b

Fig. 10.
Verlauf des Ausscheidungsvorganges in Einkristallen und vielkristallinem Material.

stellt diese (vielkristalline) Kurve die Summation über den zeitlich verschieden erreichten Endzustand der einzelnen Körner dar[1]).

Ein ähnlicher Unterschied im verschiedenen Verhalten bei Umwandlungen der Einkristalle und des vielkristallinen Materials wurde von Dehlinger und Graf[2]) bei den Umwandlungen von Au-Cu beobachtet. „Einkristallstückchen, die im tetragonalen Zustand nur schwache Debyelinien gegeben hatten, also nur wenig verformte Gitterteile hatten, zeigten *bei keiner Temperatur nebeneinander* das tetragonale und das kubische Gitter. Dagegen war dies bei einer vielkristallinen Probe der Fall."

Durch diesen gleichartigen Befund erhält die vorliegende Arbeit eine wesentliche Stütze dafür, daß der Einkristall und das vielkristalline Material in bezug auf Umwandlungsvorgänge ein verschiedenes Verhalten zeigen.

Außerdem erfolgt die Einstellung des Gleichgewichtes im Einkristall wesentlich langsamer als in vielkristallinem Material. In Tabelle 10 sind die Werte der Tabelle 3 nochmals aufgeführt, gleichzeitig auch die Temper-

[1]) Eine rechnerische Behandlung der Kinetik des Ausscheidungsvorgangs wird demnächst von U. Dehlinger in dieser Zeitschrift erscheinen.
[2]) U. Dehlinger u. L. Graf, ZS. f. Phys. **64**, 359—377, 1930.

zeiten von verformten bei 400° angelassenen Einkristallen, außerdem die Temperzeit aus der Arbeit von Ageew, Hansen und Sachs. Bei sämtlichen Proben war Gleichgewicht vorhanden, wie ein Vergleich der Gitterkonstanten der vielkristallinen Proben bei den verschiedenen Temperzeiten zeigt, sie ist bei 24 und 72 Stunden dieselbe, während bei den Einkristallen bei 24 Stunden Glühzeit und bei 400° das Gleichgewicht noch nicht erreicht war.

Weiterhin ist durch die beschriebenen Versuche gezeigt, daß ein Zerfall des Einkristalls bei geringer Übersättigung durch ausgeschiedenes Silber nicht stattfindet. Bei dem Einkristall mit 7% Ag war bei 400° eine Übersättigung von 5% vorhanden, dennoch zeigte das Röntgenbild durchaus das Bild eines Einkristalls.

Erreicht die Übersättigung jedoch eine gewisse Größe, so werden infolge der großen Menge der ausgeschiedenen Phase die inneren Spannungen zu groß, so daß ein Zerfall des Einkristalls eintreten kann. Dies war bei einem Kristall mit 10% Ag, der bei 400° angelassen wurde, der Fall. Schon nach kurzer Temperzeit trat ein Zerfall ein, die Übersättigung betrug bei 400° 8% Ag. Bei diesem Kristall war auch der Endzustand bereits nach 20 Stunden erreicht. Diese rasche Einstellung ist einmal bedingt durch den hohen Übersättigungsgrad, bei dem Ausscheidungsvorgänge erfahrungsgemäß rascher verlaufen, und durch den durch den Zerfall hervorgerufenen vielkristallinen Zustand.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Löslichkeit von Silber in Kupfer an Einkristallen bestimmt; dabei hat sich ergeben, daß der Einkristall eine höhere Löslichkeit besitzt als vielkristallines Material.

2. Durch Verformen von Einkristallen und Untersuchung an gewalztem und rekristallisiertem Material konnte die „Vielkristall-Lösungslinie" aufgestellt und Übereinstimmung mit den bisherigen ausführlichsten Untersuchungen an vielkristallinem Material erreicht werden.

3. Die „Einkristall-Lösungslinie" ist bedingt durch geringere Gitteraufweitung bei vollkommener Lösung der Legierungsatome der Legierungskomponente und durch eine von der Temperatur abhängige Verschiebung der horizontalen Sättigungslinien.

4. Der Diffusionsvorgang erfolgt in Einkristallen langsamer als in vielkristallinem Material.

5. Bei der Ausscheidung aus übersättigten Lösungen ergibt sich bei den Einkristallen ein allmählicher Übergang des bei hoher Temperatur in

das bei der Anlaßtemperatur beständige Gitter. In vielkristallinem Material ist dieser Übergang nicht zu beobachten, sondern beide Gitter treten gleichzeitig nebeneinander auf.

6. Einkristalle werden durch Ausscheidungen im allgemeinen nicht zerstört. Tritt eine Zerstörung dennoch auf, so ist dies eine Folge zu großer Übersättigung und der durch die Ausscheidung und Zusammenballung der zweiten Phase entstehenden inneren Spannungen.

Zum Schluß sei es mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Glocker, für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für sein stetes Interesse und seine freundliche Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft habe ich für die Unterstützung dieser Arbeit durch Beschaffung der notwendigen Apparate zu danken.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium der Technischen Hochschule.

Über ein Bandenspektrum des Bariumhydrids[1]).

Von **A. Schaafsma** in Groningen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Dezember 1931.)

Das Spektrum des BaH zwischen 6500 und 6900 Å wird in der ersten Ordnung eines 6 m-Konkavgitters photographiert und analysiert. Es zeigt sich, daß man es mit der 0 → 0-Bande eines $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Systems zu tun hat. Im Zustand $^2\Pi_{3/2}$ befindet sich eine typische Störung. Die Molekülkonstanten werden berechnet und mit den Konstanten der übrigen Hydride in der zweiten Spalte des periodischen Systems verglichen.

§ 1. Einleitung. In den letzten Jahren sind viele Spektren zweiatomiger Hydride, besonders die der leichteren Elemente, untersucht worden. Von den Hydriden der schweren Elemente sind bisher nur einige in der ersten und zweiten Spalte des periodischen Systems bekannt. Da es wünschenswert erschien, unsere Kenntnis dieser Spektren zu vervollständigen, wurde das Spektrum des Bariumhydrids untersucht, wovon schon Eagle[2]) einige Kanten beobachtet hat, ohne jedoch das Spektrum weiter zu analysieren.

§ 2. Experimentelles. Ein Ba-Bogen brannte in einer Wasserstoffatmosphäre von etwa 4 cm Hg-Druck. Dieser Druck erwies sich am geeignetsten, um das Spektrum kräftig hervorzubringen. Der Wasserstoff wurde auf elektrolytischem Wege hergestellt, über P_2O_5 getrocknet und durch eine Kapillare in den Vakuumbogen hineingelassen. Die wassergekühlten Elektroden wurden mittels Gummistöpseln durch den metallenen Mantel des Bogens durchgeführt. Die obere positive Elektrode war ein Nickelstab, die untere negative Elektrode trug einen kleinen Becher aus Nickel, worin sich metallisches Barium befand. Mit einer Füllung (etwa 2 g) brannte der Bogen mehrere Stunden. Während einer Aufnahme wurde die Apparatur mehrmals ausgepumpt und mit neuem Wasserstoff versehen.

---

[1]) Vorläufige Mitteilung in Nature **128**, 1042, 1931.
[2]) A. Eagle, Astrophys. Journ. **30**, 231, 1909.

Der Bogen brannte auf 440 Volt, die Stromstärke betrug etwa 2 Amp. Bei niedrigem Druck wurde der Bogen mittels eines Induktionsstoßes gezündet, nachher wurde Wasserstoff bis 4 cm Hg-Druck hineingelassen.

Durch ein Fenster in einem Seitenrohr wurde das Licht auf den Spalt des Spektrographen geworfen. Vorläufige Aufnahmen mit einem Quarzspektrographen im violetten Teil des Spektrums zeigten keine Spur von Banden. Im Roten tritt jedoch bei 6500 bis 6900 Å eine deutliche Bandengruppe auf, wie sie schon Eagle erwähnt.

Das Spektrum wurde in der lichtstarken ersten Ordnung eines 6 m-Konkavgitters (Dispersion 2,6 Å/mm) photographiert. Als Platten wurden Ilford-Panchromatic verwendet, die im größten Teil des untersuchten Gebiets empfindlicher sind als selbstsensibilisierte Dicyaninplatten. Trotzdem war die erforderliche Belichtungszeit etwa 40 Stunden, obwohl das Spektrum im Taschenspektroskop kräftig aussah.

Als Normale wurden Neon- und Eisenlinien verwendet. Bei der Auswertung der Messungen ergaben sich keine systematischen Abweichungen. Die angegebenen Wellenlängen bei einwandfreien Linien dürften mit einem Fehler von etwa 0,05 Å behaftet sein.

§ 3. Struktur der Banden. Wie eine genauere Betrachtung des Spektrums zeigt, besteht es aus zwölf Zweigen. Die Zweige bilden zwei Gruppen von je sechs, deren Abstand etwa 450 cm^{-1} beträgt. Je drei Zweige in jeder Gruppe bilden einen Kopf, so daß man im ganzen sechs Köpfe mit den Wellenlängen λ 6919,08, 6850,13, 6848,54, 6689,54, 6635,11, 6634,20 Å findet, die sämtlich nach Violett abschattiert sind.

In Analogie mit den Hydriden der übrigen Elemente in der zweiten Spalte des periodischen Systems (BeH, MgH, CaH, ZnH, CdH und HgH) möchte man auf Grund dieser Struktur vermuten, daß man es mit der 0→0-Bande eines $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Übergangs zu tun hat. Dabei gehört dann eine Gruppe (die rote) zu $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$, die andere (die violette) zu $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.

In Fig. 1 findet man eine Darstellung der beobachteten Zweige in der üblichen Weise. Hierbei wurden in den Gebieten, wo die Linien zu schwach waren, um gemessen werden zu können, die Zweige gestrichelt gezeichnet. Im Anschluß an eine von Hulthén bei anderen Hydriden benutzte Bezeichnungsweise sind die Zweige P_1, P_2, Q_1, Q_2, R_1, R_2 genannt. Dabei sind die Zweige Q_1 und Q_2 besonders stark, doch ist bei allen Intensitäts-

angaben zu berücksichtigen, daß die Empfindlichkeit der Platten stark mit zunehmender Wellenlänge abnimmt und daß Überlagerungen, besonders in der Nähe der Nullinien, ziemlich häufig vorkommen. Die Wellenlängen und Frequenzen der Linien aller Zweige sind in Tabelle 1 mitsamt

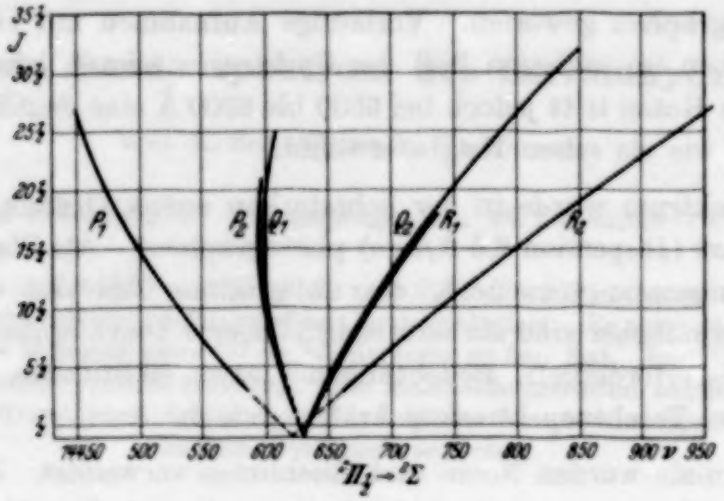


Fig. 1a.

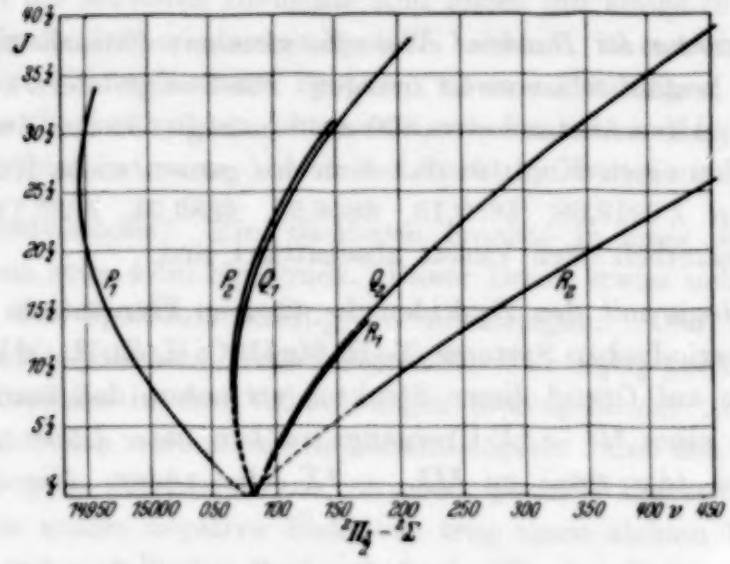


Fig. 1b.

den geschätzten Intensitäten aufgeführt. In der Tabelle sind mehr als die Hälfte aller auf den Platten überhaupt anwesenden Linien untergebracht. Die übrigen Linien, die im allgemeinen sehr schwach waren, gehören wahrscheinlich zu einer 1 → 1-Bande.

Tabelle 1.

J	λ	I	ν	Bemerkungen
		$^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$-Bande. R_2-Zweig.		
3½	6818,31	0*d*	14662,35	
4½	13,48	0	672,75	
5½	08,56	2	683,35	
6½	03,59	2	694,08	
7½	6798,53	1	705,11	
8½	93,37	1	716,18	
9½	88,14	1	727,52	
10½	82,89	5	738,92	
11½	77,50	5*r*	750,64	
12½	72,10	2	762,40	
13½	66,58	4	774,44	
14½	61,02	4	786,59	
15½	55,38	4	798,94	
16½	49,70	3	811,39	
17½	43,94	5	824,04	
18½	38,13	5	836,83	
19½	32,07	5	849,72	
20½	32,28	5	862,87	
21½	20,36	5	876,05	
22½	14,33	5	889,42	
23½	08,26	5	902,89	
24½	02,16	4	916,45	
25½	6696,13	3	929,89	
26½	90,14	3	943,25	
27½	84,24	1	956,44	
		R_1-Zweig		
3½	6825,72	2	14646,43	
4½	23,54	0	651,11	
5½	—	—	—	
6½	18,84	0	661,21	
7½	16,39	1	666,48	
8½	13,82	0	672,01	
9½	11,15	0	677,76	
10½	08,42	1	683,65	
11½	05,63	1	689,67	
12½	02,74	1	695,91	
13½	6799,77	0*d*	702,33	
14½	96,74	0*d*	708,88	
15½	93,56	00	715,77	
16½	90,37	0	722,68	
17½	87,05	00*d*	729,88	
18½	83,75	0	737,05	
		P_2-Zweig		
4½	6841,59	0	14612,46	
5½	42,89	0	609,68	
6½	—	—	—	
7½	45,24	0	604,67	
8½	46,16	3	602,71	Q_1 (9½)
9½	47,05	3	600,81	Q_1 (21½)
10½	47,84	4	599,13	Q_1 (12½)
11½	48,54	7*b*	597,63	Q_1-Kante

J	λ	I	ν	Bemerkungen
$12\frac{1}{2}$	6849,03	2	14596,71	
$13\frac{1}{2}$	49,49	2	595,61	
$14\frac{1}{2}$	49,86	3	594,82	?
$15\frac{1}{2}$	—	—	—	
$16\frac{1}{2}$	50,13	5*b*	594,24	Kante
$17\frac{1}{2}$				
$18\frac{1}{2}$	—	—	—	
$19\frac{1}{2}$	49,86	3	594,82	Fällt mit $P_2(14\frac{1}{2})$ zus.
$20\frac{1}{2}$	49,49	2	595,61	Fällt mit $P_2(13\frac{1}{2})$ zus. usw.
		P_1-Zweig		
$3\frac{1}{2}$	6853,86	00*d*	14586,30	
$4\frac{1}{2}$	57,88	00	577,75	
$5\frac{1}{2}$	61,92	00	569,17	
$6\frac{1}{2}$	65,69	8	561,38	Atomlinie
$7\frac{1}{2}$	69,37	0	553,37	
$8\frac{1}{2}$	72,99	0	545,70	
$9\frac{1}{2}$	76,48	0	538,32	
$10\frac{1}{2}$	79,89	0	531,11	
$11\frac{1}{2}$	83,19	0	524,15	
$12\frac{1}{2}$	86,37	0	517,44	
$13\frac{1}{2}$	89,43	0	510,97	
$14\frac{1}{2}$	92,38	0	504,78	
$15\frac{1}{2}$	95,18	0*d*	498,89	
$16\frac{1}{2}$	97,90	0	493,17	
$17\frac{1}{2}$	6900,49	0*d*	487,74	
$18\frac{1}{2}$	02,92	0	482,59	
$19\frac{1}{2}$	05,24	00*d*	477,7	
$20\frac{1}{2}$	07,47		473,1	
$21\frac{1}{2}$	09,57		468,7	
$22\frac{1}{2}$	11,48		464,7	Diese Linien sind auf einer Dicyaninplatte gemessen. Die Werte sind etwas ungenauer.
$23\frac{1}{2}$	13,30		460,9	
$24\frac{1}{2}$	14,95		457,4	
$25\frac{1}{2}$	16,50		454,1	
$26\frac{1}{2}$	17,04		451,4	
$27\frac{1}{2}$	19,08		448,8	
		Q_2-Zweig		
$\frac{1}{2}$	6831,94	00	14633,10	
$1\frac{1}{2}$	30,05	1	637,15	
$2\frac{1}{2}$	28,11	0	641,31	
$3\frac{1}{2}$	26,04	3	645,81	
$4\frac{1}{2}$	23,93	3	650,28	
$5\frac{1}{2}$	21,73	2	655,00	
$6\frac{1}{2}$	19,45	3	659,50	
$7\frac{1}{2}$	17,05	4	655,06	
$8\frac{1}{2}$	14,56	4	670,42	
$9\frac{1}{2}$	12,00	4	675,93	
$10\frac{1}{2}$	09,34	4	681,67	
$11\frac{1}{2}$	06,45	5	687 47	
$12\frac{1}{2}$	03,83	5	693 56	
$13\frac{1}{2}$	00,78	5	699,78	
$14\frac{1}{2}$	6797,97	5	706,22	
$15\frac{1}{2}$	94,93	5	712,80	

J	λ	i	ν	Bemerkungen
$16\frac{1}{2}$	6791,79	4	14719,60	
$17\frac{1}{2}$	88,59	5	726,54	
$18\frac{1}{2}$	85,31	4	733,66	
$19\frac{1}{2}$	81,97	5	740,92	
$20\frac{1}{2}$	78,55	5	748,35	
$21\frac{1}{2}$	75,04	5	755,99	
$22\frac{1}{2}$	71,46	6	763,80	
$23\frac{1}{2}$	67,79	5	771,80	
$24\frac{1}{2}$	64,09	5	779,88	
$25\frac{1}{2}$	60,36	4	788,04	
$26\frac{1}{2}$	56,38	5	796,66	
$27\frac{1}{2}$	52,45	5	805,36	
$28\frac{1}{2}$	48,45	4	814,14	
$29\frac{1}{2}$	44,38	5	823,08	
$30\frac{1}{2}$	40,26	5	832,14	
$31\frac{1}{2}$	36,09	4	841,32	
$32\frac{1}{2}$	31,91	4	850,53	
		Q_1-Zweig		
$1\frac{1}{2}$	6836,96	00	14622,35	
$2\frac{1}{2}$	38,42	1	619,24	
$3\frac{1}{2}$	39,85	2	616,18	
$4\frac{1}{2}$	41,14	3	613,42	
$5\frac{1}{2}$	42,33	$3v$	610,88	
$6\frac{1}{2}$	43,58	0	608,21	
$7\frac{1}{2}$	44,47	2	606,31	
$8\frac{1}{2}$	45,34	$1d$	604,46	
$9\frac{1}{2}$	46,16	3	602,71	P_2 ($8\frac{1}{2}$)
$10\frac{1}{2}$	46,82	0	601,30	
$11\frac{1}{2}$	47,40	1	600,06	
$12\frac{1}{2}$	47,84	4	599,13	
$13\frac{1}{2}$	48,23	1	598,29	
$14\frac{1}{2}$				
$15\frac{1}{2}$				
$16\frac{1}{2}$	48,54	$7b$	597,63	Kante
$17\frac{1}{2}$				
$18\frac{1}{2}$				
$19\frac{1}{2}$	48,05	1	598,67	
$20\frac{1}{2}$	47,60	1	599,63	
$21\frac{1}{2}$	47,05	3	600,81	P_2 ($9\frac{1}{2}$)
$22\frac{1}{2}$	46,42	0	602,15	
$23\frac{1}{2}$	45,67	$1d$	603,75	
$24\frac{1}{2}$	44,79	0	605,63	
$25\frac{1}{2}$	43,89	00	607,55	
		$^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$. R_2-Zweig		
$6\frac{1}{2}$	6596,49	$7r$	15155,40	Q_2 ($12\frac{1}{2}$)
$7\frac{1}{2}$	91,01	2	168,00	
$8\frac{1}{2}$	85,46	$2dv$	180,78	
$9\frac{1}{2}$	79,82	2	193,80	
$10\frac{1}{2}$	73,94	2	207,18	
$11\frac{1}{2}$	68,16	6	220,77	
$12\frac{1}{2}$	62,16	8	234,68	
$13\frac{1}{2}$	56,05	5	248,88	
$14\frac{1}{2}$	49,79	3	263,46	

J	λ	I	ν	Bemerkungen
15½	6543,47	4	15278,20	
16½	37,06	4	293,18	
17½	30,55	5	308,42	
18½	23,99	5	323,82	
19½	17,31	7	339,52	
20½	10,48	6*b*	355,62	
21½	03,71	7	371,60	
22½	6496,91	10*b*	387,69	Atomlinie
23½	89,82	4	404,50	
24½	82,93	10*b*	420,90	Atomlinie
25½	75,67	3	438,16	
26½	68,50	4	455,27	
27½	61,28	3	472,54	
28½	54,03	3	489,92	
29½	46,69	3	507,56	
30½	39,35	4	525,24	
31½	31,92	4	543,17	
32½	24,49	3	561,15	
33½	17,03	2	579,24	
34½	09,56	1	597,39	?
35½	01,97	2	615,88	
36½	6394,45	1	634,25	
37½	86,89	1	652,75	
38½	79,33	1	671,30	
39½	71,73	0	690,00	
40½	64,12	0	708,76	
41½	56,52	0	727,54	
		R_1-Zweig		
2½	6622,68	1	15095,47	Q_2 (2½)
3½	20,39	6	100,69	Q_1 (22½)
4½	18,32	6	105,41	Q_1 (23½)
5½	15,93	2	110,87	
6½	13,45	2*r*	116,54	
7½	10,80	4	122,59	
8½	07,97	5*D*	129,07	
9½	05,12	3	135,60	
10½	02,14	3	142,43	
11½	6598,64	4	150,46	
12½	95,38	10	157,93	Atomlinie
13½	92,06	4	165,58	
14½	88,49	3	173,80	
15½	84,79	4	182,33	
16½	80,94	3*d*	191,21	
17½	76,98	4	200,36	
18½	72,97	5*b*	209,63	
19½	68,75	8	219,40	
20½	64,42	3	229,44	
21½	59,98	3	239,75	
22½	55,46	5	250,25	
23½	50,83	7	261,03	
24½	46,11	4	272,04	
25½	41,29	6	283,29	
26½	36,35	5*rv*	294,84	
27½	31,34	5*v*	306,58	

J	λ	I	ν	Bemerkungen
28½	6526,24	4	15318,53	
29½	21,03	6	330,77	
30½	15,78	7	343,13	
31½	10,48	6*b*	355,62	
32½	04,99	5*v*	368,58	
33½	6499,48	4	381,61	
34½	93,91	5	394,80	
35½	88,23	7	408,27	
		weiter schwer zu verfolgen		
		P_2-Zweig		
7½	6634,53	0	15068,50	
8½	34,84	3	067,80	$P_2(11½)$
9½	35,11	6	067,19	Kante
10½	34,84	3	067,80	
11½	—	—	—	Fallen in der Q_1-Kante
12½	—	—	—	
13½	33,26	6*b*	071,39	$Q_1(12½)$
14½	32,30	2	073,57	
15½	31,26	3	075,94	?
16½	30,15	3	078,46	
17½	28,84	2	081,44	
18½	27,43	2	084,65	
19½	25,77	6	088,43	$Q_1(19½)$
20½	24,09	6	092,25	$Q_1(20½)$
21½	22,31	5	096,31	$Q_1(21½)$
22½	20,39	6	100,69	$Q_1(22½)$
23½	18,32	6	105,41	$Q_1(23½)$
24½	15,93	2	110,87	?
25½	13,45	2*r*	116,24	?
26½	11,04	1	122,04	
27½	08,39	1	128,11	
28½	05,63	0	134,43	
29½	02,73	0	141,08	
30½	6599,71	1	148,01	
31½	—	—	—	$Q_2(12½)$
32½	93,44	3	162,41	
33½	90,14	0	170,00	
34½	86,67	1	177,99	
		P_1-Zweig		
2½	6642,97	2*r*	15049,37	
3½	46,83	0	040,62	
4½	50,52	1	032,27	
5½	54,06	3	024,28	
6½	57,43	2	016,67	
7½	60,63	3	009,46	
8½	63,65	4	002,66	
9½	66,55	3	14996,35	
10½	69,34	4	989,86	
11½	71,53	3	984,94	
12½	74,07	4	979,23	
13½	76,30	4	974,23	
14½	78,34	5	969,66	

J	λ	I	ν	Bemerkungen
$15\frac{1}{2}$	6680,20	4	14965,49	
$16\frac{1}{2}$	81,88	5	961,72	
$17\frac{1}{2}$	83,41	5	958,30	
$18\frac{1}{2}$	84,77	4	955.26	
$19\frac{1}{2}$	85,98	4	952,55	
$20\frac{1}{2}$	86,96	3	950,36	
$21\frac{1}{2}$	87,85	4	948,37	
$22\frac{1}{2}$	88,51	4	946,89	
$23\frac{1}{2}$	89,01	4	945,78	
$24\frac{1}{2}$	89.33	5	945,06	
$25\frac{1}{2}$	89,51	4·	944,66	Kante
$26\frac{1}{2}$				
$27\frac{1}{2}$	89,33	5	945,06	P_1 ($24\frac{1}{2}$)
$28\frac{1}{2}$	89,01	4	945,78	P_1 ($23\frac{1}{2}$)
$29\frac{1}{2}$	88,51	4	946,89	P_1 ($22\frac{1}{2}$)
$30\frac{1}{2}$	87,85	4	948,37	P_1 ($21\frac{1}{2}$)
$31\frac{1}{2}$	87,08	1	950,09	
$32\frac{1}{2}$	86,10	2	952,28	
$33\frac{1}{2}$	84,99	0	954,76	
$34\frac{1}{2}$	83,74	00	957,56	
		Q_2-Zweig		
$1\frac{1}{2}$	6624,41	0*bd*	15091,52	
$2\frac{1}{2}$	22,51	1	095,47	
$3\frac{1}{2}$	20,71	2	099,96	
$4\frac{1}{2}$	18,62	3	104,73	
$5\frac{1}{2}$	16,38	2	109,84	
$6\frac{1}{2}$	13,97	3	115,35	
$7\frac{1}{2}$	11,39	5	121,24	Q_1 ($26\frac{1}{2}$)
$8\frac{1}{2}$	08,75	6	127,29	
$9\frac{1}{2}$	05,93	4	133,74	
$10\frac{1}{2}$	03,02	5	140,41	
$11\frac{1}{2}$	6599,57	5	148,33	?
$12\frac{1}{2}$	96,49	7*r*	155,40	R_2 ($6\frac{1}{2}$)
$13\frac{1}{2}$	93,19	3	162,99	
$14\frac{1}{2}$	89,66	4	171,11	
$15\frac{1}{2}$	86,04	3	179,45	
$16\frac{1}{2}$	82,32	5	188,03	
$17\frac{1}{2}$	78,42	5	197,03	
$18\frac{1}{2}$	74,41	3	206,30	
$19\frac{1}{2}$	70,27	6	215,88	
$20\frac{1}{2}$	66,05	3	225,66	
$21\frac{1}{2}$	61,73	6	235 68	
$22\frac{1}{2}$	57,26	4	246,07	
$23\frac{1}{2}$	52,71	4	256,65	
$24\frac{1}{2}$	48,05	4	267,51	
$25\frac{1}{2}$	43,27	3	278,67	
$26\frac{1}{2}$	38,46	8*r*	289,90	
$27\frac{1}{2}$	33,47	4	301,58	
$28\frac{1}{2}$	28,44	4	313,37	
$29\frac{1}{2}$	23,31	4	325,41	
$30\frac{1}{2}$	18,07	7	337,74	
$31\frac{1}{2}$	12,80	4	350,15	
$32\frac{1}{2}$	07,42	3	362,84	
$33\frac{1}{2}$	02,00	4	375,64	

J	λ	I	ν	Bemerkungen
$34\frac{1}{2}$	—	—	—	Atomlinie
$35\frac{1}{2}$	6490,90	4	15401,94	
$36\frac{1}{2}$	85,27	2	415,31	
$37\frac{1}{2}$	79,57	2r	428,87	
$38\frac{1}{2}$	73,79	1	442,64	
$39\frac{1}{2}$	67,95	1	456,59	
		Q_1-Zweig		
$6\frac{1}{2}$				
$7\frac{1}{2}$				
$8\frac{1}{2}$	6634,20	10*b*	15069,25	Kante
$9\frac{1}{2}$				
$10\frac{1}{2}$				
$11\frac{1}{2}$	33,84	8*b*	070,07	
$12\frac{1}{2}$	33,26	6*b*	071,39	
$13\frac{1}{2}$	32,64	5	072,80	
$14\frac{1}{2}$	31,85	5	074,59	
$15\frac{1}{2}$	30,93	5	076,68	
$16\frac{1}{2}$	29,84	5	079,16	
$17\frac{1}{2}$	28,62	6	081,94	
$18\frac{1}{2}$	27,25	5	085,06	
$19\frac{1}{2}$	25,77	6	088,43	
$20\frac{1}{2}$	24,09	6	092,25	
$21\frac{1}{2}$	22,31	5	096,31	
$22\frac{1}{2}$	20,39	6	100,69	
$23\frac{1}{2}$	18,32	6	105,41	
$24\frac{1}{2}$	16,17	4	110,32	
$25\frac{1}{2}$	13,84	5	115,64	
$26\frac{1}{2}$	11,39	5	121,24	$Q_2(7\frac{1}{2})$
$27\frac{1}{2}$	08,75	6	127,29	$Q_2(8\frac{1}{2})$
$28\frac{1}{2}$	06,08	6	133,40	
$29\frac{1}{2}$	03,23	5	139,93	
$30\frac{1}{2}$	00,28	6	146,70	
$31\frac{1}{2}$	6597,24	2	153,68	
$32\frac{1}{2}$	94,06	2	160,98	
$33\frac{1}{2}$	90,75	2	168,60	
$34\frac{1}{2}$	87,35	1	176,43	
$35\frac{1}{2}$	83,80	4	184,61	
$36\frac{1}{2}$	80,16	2	193,01	
$37\frac{1}{2}$	76,43	1	201,63	
$38\frac{1}{2}$	72,51	4*b*	210,69	

Anmerkungen zu Tabelle 1. *D* doppelt, *d* diffus, *b* breit, *r* nach Rot zu verbreitert, *v* nach Violett zu verbreitert.

§ 4. Termanalyse. Wenn die oben erwähnte Deutung des Spektrums als ein $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Übergang richtig ist, müssen die sechs Zweige jeder Gruppe auf die in Fig. 2 angedeutete Weise zustande kommen.

Dabei bedeuten die Kreise und Punkte die geraden und ungeraden Rotationsniveaus, wobei nach bekannten Auswahlregeln nur gerade und ungerade Terme miteinander kombinieren können[1]). Eine solche Einordnung

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928.

hat sich in der Tat als möglich erwiesen, wenn man für den $^2\Pi$-Zustand den Hundschen Kopplungsfall a), für den $^2\Sigma$-Zustand den Fall b) annimmt und die Linien wie in Tabelle 1 numeriert, wobei J sich auf den Anfangszustand bezieht.

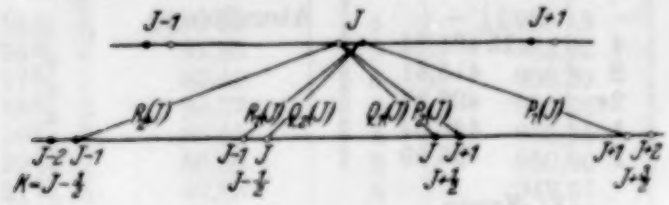


Fig. 2.

Durch Differenzenbildung wurden zunächst die Rotationsniveaus des $^2\Sigma$-Zustandes untersucht. Diese erwiesen sich als doppelt, wie in Fig. 2 gezeichnet. Eine solche Verdopplung ist nichts anderes als die Spinverdopplung, die ein $^2\Sigma$-Zustand nach der Theorie der Molekülspektren aufweisen muß, indem zu jedem Werte der Quantenzahl K zwei Werte von $J = K \pm \frac{1}{2}$ gehören[1]). Für die Rotationsenergie der Teilniveaus sollte dabei die Formel gelten:

$$T'' = B''(K+\tfrac{1}{2})^2 + D''(K+\tfrac{1}{2})^4 \begin{cases} +\frac{1}{2}\gamma K & \text{für } J = K+\frac{1}{2}, \\ -\frac{1}{2}\gamma(K+1) & \text{für } J = K-\frac{1}{2}. \end{cases}$$

Hieraus folgt zunächst, daß die Differenz der Teilniveaus der Formel genügen muß:

$$\Delta\nu = \gamma(K+\tfrac{1}{2}).$$

Dies trifft in der Tat mit erheblicher Genauigkeit zu, wobei sich als mittlerer Wert ergab:

$$\gamma = 0{,}185.$$

Hat man einmal γ, dann lassen sich die Konstanten B'' und D'' leicht bestimmen. Man findet die Werte

$$B'' = 3{,}340, \qquad D'' = -1{,}02 \cdot 10^{-4}.$$

Die Rotationsniveaus J in den beiden Komponenten $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$ des $^2\Pi$-Zustandes erwiesen sich ebenfalls als doppelt, wie auch in Fig. 2 gezeichnet ist. Dies ist die bekannte Erscheinung der Λ-Verdopplung, die von der Entkopplung des Bahndrehimpulses der Elektronen herrührt. Unter der Voraussetzung, daß die übrigen Elektronenzustände von dem betreffenden $^2\Pi$-Zustand weit entfernt liegen, sollten die folgenden Formeln[2]) gelten:

$$^2\Pi_{1/2}\colon\ T' = T_0' + B_{1/2}'(J+\tfrac{1}{2})^2 + D_{1/2}'(J+\tfrac{1}{2})^4 \pm p(J+\tfrac{1}{2}),$$

$$^2\Pi_{3/2}\colon\ T' = T_0' + A' + B_{3/2}'(J+\tfrac{1}{2})^2 + D_{3/2}'(J+\tfrac{3}{2})^4 \pm r(J-\tfrac{1}{2})(J+\tfrac{1}{2})(J+\tfrac{3}{2}).$$

[1]) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **33**, 467, 1929; R. S. Mulliken u. A. Christy, ebenda **38**, 87, 1931.

[2]) J. H. van Vleck, l. c.; R. S. Mulliken u. A. Christy, l. c.

A' stellt den Dublettabstand zwischen $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$ dar. Die letzten Terme dieser Formel liefern die Aufspaltung der Λ-Verdopplung als Funktion von J:

$$\Delta\nu_{1/2} = 2p\,(J+\tfrac{1}{2}),$$
$$\Delta\nu_{3/2} = 2r\,(J-\tfrac{1}{2})\,(J+\tfrac{1}{2})\,(J+\tfrac{3}{2}).$$

Die Größenordnung des Verhältnisses r/p sollte dabei B'^2/A'^2 sein. Versucht man zunächst wiederum die Konstanten p und r aus der Λ-Verdopplung zu bestimmen, so zeigt sich, daß der Abstand der zum selben J-Wert gehörigen Teilniveaus den obigen Formeln nicht sehr gut genügt. Dies dürfte daran liegen, daß die oben gemachte Voraussetzung über die Lage der übrigen Elektronenniveaus nicht zutrifft. Hierfür spricht auch die Tatsache, daß der $^2\Pi_{3/2}$-Zustand in der Nähe von $J = 11^1/_2$ eine große Störung aufweist, auf die wir später noch zurückkommen. Die Konstanten p und r lassen sich daher nur sehr roh bestimmen. Beide werden kleiner mit zunehmender Rotationsquantenzahl, und zwar verläuft p von 0,88 bei $J = 3^1/_2$ bis 0,75 bei $J = 22^1/_2$, r von $9{,}6 \cdot 10^{-5}$ bei $J = 14^1/_2$ bis $5{,}0 \cdot 10^{-5}$ bei $J = 36^1/_2$. Es ist aber befriedigend, daß der Quotient r/p etwa den Wert 10^{-4} hat, was mit den gleich zu gebenden Werten von A' und B' gut übereinstimmt. Die Konstanten A', B' und D' wurden nun aus den Mittelpunkten der Λ-Teilniveaus errechnet, unter Weglassung des Gebiets, in dem die Störung gefunden wurde. Danach wurde T_0 bestimmt. Es ergab sich:

$$T_0 = 14630{,}0, \qquad A' = 455{,}0,$$
$$B'_{1/2} = 3{,}445, \qquad D'_{1/2} = -1{,}07 \cdot 10^{-4},$$
$$B'_{3/2} = 3{,}514, \qquad D'_{3/2} = -1{,}11 \cdot 10^{-4}.$$

Was die oben erwähnte Störung betrifft, so äußert sie sich in folgender Weise: Für kleine J-Werte liegen die ungeraden Λ-Komponenten in $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$ auf derselben Seite der zugehörigen geraden Λ-Komponenten, während sie für große J-Werte umgekehrt liegen. Diese Störung ist von der Art, die man erwarten muß, wenn in der Nähe des $^2\Pi$-Zustandes ein $^2\Sigma$-Niveau liegt[1]). Ein solches zweites $^2\Sigma$-Niveau ist auch bei mehreren der oben genannten Hydridmoleküle beobachtet worden. Störungen ähnlicher Art findet Hulthén[2]) in HgH.

§ 5. Vergleich mit den anderen Hydridmolekülen. Aus den B-Werten lassen sich die Kernabstände ϱ_0 bestimmen. Es ist interessant, diese und die schon früher erwähnten Konstanten mit denen der eingangs erwähnten Hydride zu vergleichen. Diese sind in Tabelle 2 aufgeführt[3]).

[1]) G. P. Ittman, ZS. f. Phys. **71**, 616, 1931.
[2]) E. Hulthén, ebenda **50**, 319, 1928.
[3]) W. Weizel, Handbuch der Experimentalphysik, 1. Ergänzungsband, S. 325.

Tabelle 2.

Konstanten der Hydride in der zweiten Spalte des periodischen Systems.

MH	Term	T_0 cm^{-1}	B_0 cm^{-1}	$\varrho_0 \cdot 10^8$ cm	A' cm^{-1}
Be H . . .	$^2\Sigma$	0	10,162	1,35	
	$^2\Pi_{1/2,\ 3/2}$	20 031	10,305	1,34	1,97
Mg H . . .	$^2\Sigma$	0	5,72	1,74	
	$^2\Pi_{1/2,\ 3/2}$	19 271	$6{,}0_0$	1,70	34
Ca H . . .	$^2\Sigma$	0	4,225	2,01	
	$^2\Pi_{1/2}$	14 392,3	4,09	2,03	80
	$^2\Pi_{3/2}$	14 472,2	4,49	1,94	
	$^2\Sigma$	15 753,8	4,400	1,96	
	$^2\Sigma$	28 353,0	4,912	1,88	
Zn H . . .	$^2\Sigma$	0	6,55	1,608	
	$^2\Pi_{1/2}$	23 263,6	7,15	1,538	330
	$^2\Pi_{3/2}$	23 594,0	7,49	1,505	
	$^2\Sigma$	(29 240)	3,5	2,23	
Cd H . . .	$^2\Sigma$	0	5,32	1,785	
	$^2\Pi_{1/2}$	22 271,5	5,95	1,687	1000
	$^2\Pi_{3/2}$	23 272,1	6,02	1,678	
	$^2\Sigma$	28 359,1	2,91	2,413	
	$^2\Sigma$	42 528	5,03	1,835	
Ba H . . .	$^2\Sigma$	0	3,340	2,24	
	$^2\Pi_{1/2}$	14 630,0	3,445	2,21	455
	$^2\Pi_{3/2}$	15 085,0	3,514	2,19	
Hg H . . .	$^2\Sigma$	0	5,39	1,76	
	$^2\Pi_{1/2}$	24 932,8	6,55	1,597	3684
	$^2\Pi_{3/2}$	28 616,8	6,62	1,588	
	$^2\Sigma$	33 876,1	4,09	2,02	

Wie man sieht, paßt Ba H mit seinen Eigenschaften gut in die Reihe der Hydride Be H, Mg H und Ca H. Die Hydride von Zn, Cd und Hg dagegen bilden eine Reihe für sich, ähnlich wie diese Atome selbst in ihren spektralen und chemischen Eigenschaften.

Herrn Prof. Coster bin ich sehr verpflichtet für die Überlassung der Apparate und Mittel des Instituts. Herrn Dr. R. de L. Kronig möchte ich an dieser Stelle herzlich danken für das immer bereitwillige und fördernde Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte. Ferner gebührt mein Dank Herrn H. J. de Boer, phys. drs., für seine Hilfe bei der Bearbeitung der Resultate.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit, Dezember 1931.

Über Umwandlungen von festen Metallphasen[1]).

III. Kinetik auf atomistischer Grundlage.

Von **U. Dehlinger** in Stuttgart.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1931.)

Zusammenstellung der Röntgenuntersuchungen von Umwandlungen. — Unterschied zwischen Ein- und Vielkristallen. — Platzwechselvorgänge. — Einfluß der begleitenden Gitteränderung auf diese. — Verschiedenartige Kopplung zwischen beiden. — Korngrößenabhängigkeit bei der Umwandlung von AuCu. — Freie Energie von Mischkristall und geordneter Phase AuCu. — Temperaturhysterese bei AuCu. — Martensittemperatur. — Perlitausscheidung aus dem Austenit. — Korngrößenabhängigkeit bei der Silberausscheidung aus Kupfer.

§ 1. Für die Kinetik der Umwandlungen und Ausscheidungen in festen metallischen[2]) Phasen konnten bisher trotz ihrer technischen Bedeutung keine allgemeingültigen Grundsätze aufgestellt werden. Man versuchte häufig, die Begriffe Kernzahl und Kristallisationsgeschwindigkeit, mit deren Hilfe nach Tammann[3]) sich die Erstarrung von Schmelzen in weitem Umfang beschreiben läßt, auch hierher zu übertragen, doch gelang dies gerade bei den typisch metallischen Umwandlungen nicht[4]). Der dort wesentliche Zug, die autokatalytische Beschleunigung durch die Endphase des Vorganges, läßt sich hier nirgends beobachten[5]); die metallischen Umwandlungen scheinen sich vielmehr vom Inneren des Gitters heraus zu entwickeln. Andererseits wurde versucht, die Umwandlungen einzuteilen in solche, die einphasig, und solche, die zweiphasig verlaufen[6]), was röntgeno-

---

[1]) I.: ZS. f. Phys. **64**, 359, 1930; II.: Ebenda **68**, 535, 1931.

[2]) Die metallischen Umwandlungen können wohl immer von andersartigen daran unterschieden werden, daß ihre Wärmetönung sehr klein ist. Man vergleiche die Wärmetönung von 1130 cal/Mol bei der Umwandlung von weißem Zinn in die nichtmetallische Diamantstruktur des grauen Zinns mit der von 49 bzw. 62 cal/Mol bei den metallischen Umwandlungen von Thallium und Kobalt (siehe II).

[3]) G. Tammann, Aggregatzustände, Leipzig 1922.

[4]) Auch die bisherige Theorie der vergütbaren Legierungen ging davon aus, daß der erste Vorgang bei einer Ausscheidung die Bildung von Keimen der neuen Phase sei. Diese Anschauungen wurden in mehreren Fällen widerlegt (vgl. G. Tammann, ZS. f. Metallkde. **22**, 365, 1930; I. Hengstenberg u. G. Wassermann, ebenda **23**, 114, 1931).

[5]) Dagegen läßt sich bekanntlich die Zinnumwandlung durch Impfen beschleunigen; auch die spontane Umwandlung geht deutlich von Keimen aus.

[6]) Z. B.: G. Borelius, C. H. Johannson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. **86**, 291, 1928.

graphisch untersucht wurde[1]): Bei den ersteren sind bei endlicher Abkühlungs- oder Erhitzungsgeschwindigkeit niemals nebeneinander die Linien der Anfangsphase und der Endphasen zu sehen, die Gitterkonstante der Anfangsphase geht stetig in die einer der Endphasen über, bei den letzteren erscheinen die Linien der Endphasen bald nach Beginn der Umwandlung neben denjenigen der Anfangsphase und nehmen allmählich an Intensität zu. Nun fand man aber, wie weiter unten näher ausgeführt wird, bei allen an Einkristallen untersuchten Umwandlungen einen einphasigen Verlauf, während häufig dieselbe Umwandlung bei vielkristallinem Material zweiphasig ablief. Wie unten gezeigt wird, kann man trotzdem einen einheitlichen Mechanismus der Umwandlung zugrunde legen, der wesentlich einphasig ist. Die Zweiphasigkeit bei vielkristallinem Material kommt dann dadurch zustande, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit von der Korngröße abhängt. Die kleinsten oder die größten Körner des Haufwerks werden also schon umgewandelt sein, während sich die übrigen noch im Anfangszustand befinden.

Es erscheint nötig, hier noch eine Zwischenbemerkung zu machen. Aus der rein *kinetischen* Beobachtung, daß bei endlicher Erhitzungs- oder Abkühlungsgeschwindigkeit in keinem Temperaturpunkt nebeneinander zwei Phasen zu sehen sind, darf nicht geschlossen werden, daß es auch im *Gleichgewicht*, d. h. bei unendlich langsamer Geschwindigkeit der Temperatur-Änderung, keine Temperatur gebe, bei der die Anfangsphase und die Endphase nebeneinander existieren können. Dies kann erst entschieden werden, wenn man beobachtet hat, wie bei einem zweiten, mit wesentlich langsamerer Temperaturänderung unternommenen Versuch die Umwandlung verläuft. Fig. 1 gibt als Beispiel einer kinetisch einphasigen Umwandlung schematisch den bei endlicher Erhitzungsgeschwindigkeit gemessenen Temperaturverlauf des tetragonalen Achsenverhältnisses von Au Cu[2])

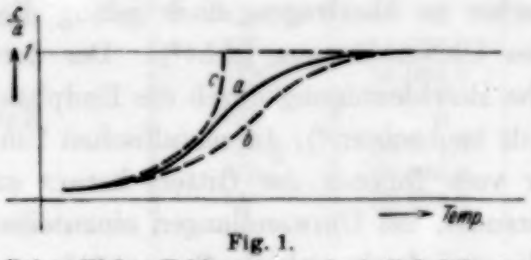


Fig. 1.
Bei endlicher Erhitzungsgeschwindigkeit beobachtete Gitteränderung (*a*), aus der sich bei unendlich langsamer Durchführung ein einphasiges (*b*) oder ein zweiphasiges (*c*) Gleichgewicht ergeben kann.

[1]) Oft sind hierzu Präzisionsmethoden erforderlich (vgl. N. Ageew, M. Hansen, G. Sachs, ZS. f. Phys. **66**, 350, 1930; P. Wiest, Stuttgarter Dissertation, ZS. f. Phys., **74**, 225, 1932).

[2]) Wenn, wie in diesem Falle, keine anomale Widerstandszunahme auftritt, kann statt dessen auch der elektrische Widerstand zur Untersuchung herangezogen werden (s. G. Grube, G. Schönmann, F. Vaupel u. W. Weber, ZS. f. anorg. Chem. **201**, 41, 1931).

und zeigt, daß eine derartige Kurve bei unendlich langsamer Durchführung des Versuchs in zwei verschiedene Kurventypen übergehen könnte, von denen der eine einen Sprung aufweist, so daß bei einer bestimmten Temperatur zwei Phasen nebeneinander bestehen können, während der andere einen allmählichen Übergang anzeigt, dem keine Grenzlinie im Zustandsdiagramm entspricht. Wie die Grubeschen Widerstandsmessungen gezeigt haben, ist in Wirklichkeit bei AuCu wie bei den anderen ähnlichen Phasen bei sehr langsamer Durchführung ein Sprung vorhanden; es besteht also bei der Sprungtemperatur ein zweiphasiges Gleichgewicht (und bei anderen als den stöchiometrischen Konzentrationen ein zweiphasiges Gebiet im Zustandsdiagramm). Als Beispiel für eine auch im Gleichgewicht einphasige Umwandlung (sogenanntes unvollständiges Gleichgewicht) kann die Widerstands- und Gitterkonstantenänderung von AuCu usw. unterhalb des Sprunges dienen.

Nachdem so die Versuche, an Hand der äußeren Erscheinungen die Kinetik der festen metallischen Umwandlungen darzustellen, zu keinem Erfolg geführt haben, soll sie im folgenden auf atomistischer Grundlage beschrieben werden. Zahlreiche Anhaltspunkte dafür geben die genaueren, meist an Einkristallen ausgeführten Röntgenuntersuchungen solcher Umwandlungen.

§ 2. Folgende metallische Umwandlungen wurden bisher röntgenographisch an Einkristallen untersucht:

a) Die Umwandlung Austenit—Martensit—Perlit[1]). Alle aus einem Austeniteinkristall entstandenen Martensit- und Ferritkristalle haben eine bestimmte kristallographische Orientierung in bezug auf diesen, aus der zu schließen ist, daß das Ferritgitter sich aus dem Austenitgitter durch eine Gleitung der Eisenatome gebildet hat und das Martensitgitter ein Zwischenstadium *derselben* Gleitung ist.

b) Die Bildung der regelmäßigen Atomverteilungen AuCu[2]) und $AuCu_3$[3]) aus den entsprechenden Mischkristallen und die umgekehrten Vorgänge. Die Orientierung der neuentstandenen Phasen zeigt, daß sie sich durch direkte Verkürzung einer bzw. aller drei kubischen Achsen gebildet haben. Nach I konnten bei AuCu auch die Zwischenstadien dieser Verkürzung beobachtet werden.

---

[1]) G. Kurdjumow u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **64**, 325, 1930.

[2]) M. Oshima u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **63**, 210, 1930; U. Dehlinger u. L. Graf, ebenda **64**, 359, 1930 (I).

[3]) G. Sachs u. J. Weerts, ebenda **67**, 507, 1931; U. Dehlinger, Ergebn. d. exakt. Naturw. **10**, 365, 1931.

c) Bei der Ausscheidung von Cu_2Al aus an Cu übersättigten Aluminiumeinkristallen[1]) zerfiel der Kristall nicht, sondern behielt seine Orientierung bei, was beweist, daß das Aluminiumgitter beim Austritt der Kupferatome nur gleichmäßig seine Abmessungen geändert hat. Über die Orientierung der zweiten entstandenen Phase ist noch nichts bekannt.

d) Bei den Ausscheidungen im System Kupfer—Silber ist es auf der Kupferseite nach Beobachtungen von P. Wiest[2]) ebenso. Auf der Silberseite wurde ein Zerfall des Einkristalls in vielkristallines Haufwerk beobachtet[3]); die Erfahrungen auf der Kupferseite berechtigen aber dazu, dies als eine sekundäre Störung, nämlich als eine im Gefolge der entstehenden Spannungen auftretende Rekristallisation, anzusehen; bei den Untersuchungen P. Wiests zerfiel nämlich der Einkristall nur bei höheren Konzentrationen und niederen Glühtemperaturen, wo die Spannungen erfahrungsgemäß besonders stark sind, und nach langen Glühzeiten.

e) Nach unveröffentlichten Versuchen von L. Graf und dem Verfasser ist auch bei der Umwandlung im Mischkristall PdCu eine Orientierung zu beobachten. Ebenso erfolgt die Ausscheidung der α-Phase aus β-Messing in orientierter Weise.

Röntgenographische Beobachtungen über Ein- oder Zweiphasigkeit der Umwandlung sind in den zitierten Arbeiten über AuCu, Al—Cu und Ag—Cu enthalten. Für das letztgenannte System zeigten die an Ein- und Vielkristallen ausgeführten Untersuchungen von Wiest, daß die Ausscheidung *einphasig* verläuft, wenn der Ausgangszustand ein unversehrter *Einkristall* ist, dagegen äußerlich *zweiphasig*, wenn er *vielkristallin* ist. Die Beobachtungen an AuCu und Al—Cu bestätigen diesen Satz. So ergab sich an Einkristallen von Al—Cu ein einphasiger Verlauf, d. h. die Linien des Aluminiumgitters wanderten stetig vom Anfangs- zum Endwert der Gitterkonstanten (über das neuentstehende Cu_2Al-Gitter kann nichts gesagt werden). Bei AuCu-Einkristallen wurde in I niemals gleichzeitig das Auftreten von Linien der Anfangs- und der Endphase beobachtet; wie oben erwähnt, konnte beim Übergang kubisch-tetragonal auch die stetige Aufeinanderfolge der Zwischenphasen nachgewiesen werden. Oshima und Sachs (l. c.) erhielten beim Übergang tetragonal-kubisch häufig zweiphasige Bilder; dies ist jedoch darauf zurückzuführen, daß ihre Einkristalle im tetragonalen Zustande durch Spannungen zerstört und teilweise vielkristallin geworden waren.

---

[1]) F. v. Göler u. G. Sachs, Metallwirtsch. **8**, 671, 1929.
[2]) P. Wiest, Stuttgarter Dissertation 1931. ZS. f. Phys. **74**, 225, 1932.
[3]) N. Ageew, M. Hansen, G. Sachs, ZS. f. Phys. **66**, 350, 1930.

Besonders charakteristisch für metallische Umwandlungen scheint das Auftreten neuer, meist inhomogener Strukturen als thermodynamisch instabile, aber verhältnismäßig lange beständige Zwischenzustände zu sein. Von diesen sind röntgenographisch genauer untersucht und atomistisch zu beschreiben der Martensit und die Zwischenzustände bei der Umwandlung der Mischkristalle in die geordneten Phasen AuCu und $AuCu_3$. Auch die vergüteten Zustände bei Ausscheidungen sind als solche Zwischenzustände anzusehen, wenn sie auch bisher nur bei Duralumin röntgenographisch[1]) erfaßt wurden und sonst nur an Anomalitäten der Härte und elektrischen Leitfähigkeit[2]) zu erkennen sind.

Eine Eigentümlichkeit metallischer Umwandlungen ist auch die Abhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit von der Korngröße des Ausgangsmaterials, die besonders deutlich bei AuCu und bei Kupfer—Silber auftrat. So stellt sich nach I bei Einkristallen von AuCu die volle tetragonale Gitterform schon nach weniger als einer Minute ein, während nach Gorsky[3]) bei vielkristallinem Material erst nach zehn Stunden die letzten kubischen Linien verschwunden waren. Gerade umgekehrt verhält sich die Ausscheidung von Silber aus übersättigtem Kupfer. Hier war nach Ageew, Hansen und Sachs (l. c.) bei vielkristallinem (aber nicht außergewöhnlich feinkörnigem) Material bei 300° nach zehn Stunden die Ausscheidung annähernd vollendet, während Wiest (l. c) bei Einkristallen noch nach 550stündigem Glühen keine Spur einer Ausscheidung erkennen konnte; die zur Herbeiführung der Ausscheidung bei Einkristallen nötigen Temperaturen lagen durchweg mehr als 100° höher als bei Vielkristallen. Bekanntlich verlaufen auch andere Vergütungsvorgänge bei feinkristallinem oder verformtem Material beschleunigt.

§ 3. Für die *theoretische* Betrachtung sind die einfachsten Vorgänge Platzwechsel *einzelner* Atome innerhalb eines Gitters. Sie können makroskopisch sichtbare Massenverschiebungen zur Folge haben, wie die normale Diffusion, oder sie können nur zu einer Umordnung der Atome innerhalb submikroskopischer Gebiete führen, und sind dann höchstens röntgenographisch an den Überstrukturlinien beobachtbar.

Als Beispiel für den letzteren Fall soll hier zunächst die Einordnung oder Entordnung der Atome innerhalb der regelmäßigen Anordnung der Gold-Kupferlegierung mit 50 Atom-% Gold behandelt werden, wobei vorausgesetzt werden soll, daß die Legierung von vornherein makroskopisch

[1]) I. Hengstenberg u. G. Wassermann, l. c.
[2]) Siehe z. B. N. Ageew, M. Hansen u. G. Sachs, l. c.
[3]) W. Gorsky, ZS. f. Phys. **50**, 64, 1928.

homogen zusammengesetzt ist. Dann ist überall nur ein Platzaustausch je eines Gold- und eines Kupferatoms notwendig, um dieses Paar aus einer Stellung regelmäßiger Verteilung in eine solche regelloser Verteilung überzuführen, und umgekehrt. Über den Mechanismus dieser Platzwechsel kann man heute noch wenig sagen[1]), doch kann man für die Temperaturabhängigkeit ihrer Geschwindigkeit der Erfahrung[2]) einen auch theoretisch plausiblen Ansatz entnehmen. Danach kann die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom in der Zeiteinheit zwischen zwei gleichwertigen Gitterplätzen übergeht, angesetzt werden zu

$$A e^{-\frac{C}{T}},$$

wo A und C Konstante sind. In unserem Falle sind aber die beiden Gitterplätze nicht gleichwertig; führt nämlich der Sprung von einer regellosen zur regelmäßigen Verteilung, so ändert sich die freie Energie des Gitters. Am einfachsten wird dies berücksichtigt, wenn man die Geschwindigkeit noch proportional dem Affinitätsunterschied der Reaktion setzt, der gemessen wird durch die dabei eintretende Abnahme der freien Energie. Ist also α die Konzentration der „falsch" eingebauten Gold- oder Kupferatome, demnach der „Fehlordnungsgrad"[3]), wobei $\alpha = 1/4$ vollständig regelloser Verteilung entspricht, F die freie Energie des Gitters in Abhängigkeit von α, wobei etwaige mit der Änderung von α verbundene Gitterformänderungen wohl berücksichtigt werden müssen, t die Zeit, so setzen wir

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = - A e^{-\frac{C}{T}} \frac{\partial F}{\partial \alpha} \tag{1}$$

Im Falle kleiner Fehlordnungsgrade ist erfahrungsgemäß die freie Energie der Gitterform linear von α abhängig (s. § 6) und kann dann in die Fehlordnungsarbeit B einbezogen werden. Dann wird[3])

$$F = \alpha B + \alpha R T \cdot \ln 2\alpha + (\tfrac{1}{2} - \alpha) R T \cdot \ln (1 - 2\alpha) \tag{2}$$

und für $\partial\alpha/\partial t = 0$ erhält man aus (1) die Gleichgewichtsbedingung, die Wagner und Schottky auf anderem Wege aufgestellt haben:

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0 = B + 2 R T \ln 2\alpha - 2 R T \ln (1 - 2\alpha), \tag{3}$$

---

[1]) C. Wagner u. W. Schottky, ZS. f. phys. Chem. (Ergbd.) **177**, 1931 schlagen versuchsweise einen speziellen Ansatz dafür vor.

[2]) Z. B. auch bei der Diffusion in Salzen, siehe A. Smekal, ebenda S. 443, 1931.

[3]) C. Wagner u. W. Schottky, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 163, 1930.

woraus

$$\frac{2\alpha}{1-2\alpha} = e^{-\frac{B}{2RT}}. \tag{4}$$

Besonders zu besprechen ist der Übergang von *vollständig* regelloser in regelmäßigere Anordnung. Hier genügt offenbar der Übergang eines einzigen Atompaares nicht dazu, eine regelmäßige Verteilung zu konstituieren. Geht also nur ein Atompaar über, so ändert sich die freie Energie dabei nicht; es müssen *gleichzeitig* mehrere Atompaare regelmäßige Verteilung annehmen, was wesentlich unwahrscheinlicher ist als das erstere. Es ist also für den Anfang der Atomeinordnung mit einer Verzögerung zu rechnen, die nicht in Gleichung (1) enthalten ist. Außerdem ist zu schließen, daß die im Gitter schon vorhandenen regelmäßig geordneten Bereiche als „Keime" für die weitere Ordnung dienen werden, wie es in dem atomistischen Bild des Zwischenzustandes von AuCu (I) auch deutlich zum Ausdruck kommt[1]). Eine gleichmäßig verteilte Ordnung würde sich viel langsamer bilden. Beim Übergang vom geordneten in den regellosen Zustand ist keine Keimbildung zu vermuten, dagegen deuten die Beobachtungen der Überstrukturlinien bei diesem Übergang darauf hin, daß auch hier Zustände mit inhomogener Atomverteilung auftreten. Da aber die experimentelle Untersuchung dieses Überganges noch nicht genügt, soll er im folgenden nicht behandelt werden.

Die weitere Auswertung der Gleichung (1) kann erst später gegeben werden. Hier soll noch gezeigt werden, daß sie sich auch zur Beschreibung des Schmelz- und Kristallisationsvorganges anwenden läßt. Wir betrachten ein Einheitsvolumen, durch das die Grenze zwischen Kristall und Schmelze geht und setzen α gleich der Zahl der darin enthaltenen Atome der Schmelze. Dann ist die freie Energie der in diesem Volumen enthaltenen Stoffmenge

$$F = (\Delta U - T\Delta S)\alpha,$$

wo ΔU die Wärmetönung beim Schmelzen und ΔS der Entropieunterschied zwischen Kristall und Schmelze ist. Gleichung (1) wird also

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = A e^{-\frac{C}{T}} (\Delta U - T\Delta S).$$

In Fig. 2 ist der Verlauf der Umwandlungsgeschwindigkeit unter Annahme eines konstanten ΔU und ΔS wiedergegeben. Unterhalb des Schmelzpunktes hat sie den für die Kristallisationsgeschwindigkeit experimentell

[1]) Diese Keime entstehen innerhalb des ursprünglichen Gitters, gehören also nicht zur neuen Phase.

gefundenen Verlauf[1]), wird beim Schmelzpunkt T_0 Null und gibt bei höherer Temperatur den Verlauf der Schmelzgeschwindigkeit wieder. Auch hier wird die Kernbildung bei Beginn des Erstarrens durch die Gleichung nicht dargestellt, das Schmelzen kann dagegen ohne Hemmung beginnen.

Bei Platzwechselvorgängen, die einen *makroskopischen Massentransport* zur Folge haben, gilt zunächst die bekannte Ficksche Diffusionsgleichung. Da sie aber stets in der Richtung wirkt, daß bestehende Konzentrationsunterschiede ausgeglichen werden, kann sie häufig nicht den ganzen Sachverhalt wiedergeben. Zum Beispiel ist in einem an Silber *übersättigten* Kupfer-Silbermischkristall eine inhomogene Konzentrationsverteilung, bei der Bereiche mit sehr großer Silberkonzentration neben solchen mit sehr kleiner Silberkonzentration liegen, wegen der Übersättigung thermodynamisch stabiler als die gleichmäßige Konzentrationsverteilung; der Platzwechselvorgang muß aber in Richtung der stabileren Verteilung gehen, was durch die Diffusionsgleichung allein offensichtlich nicht beschrieben werden kann.

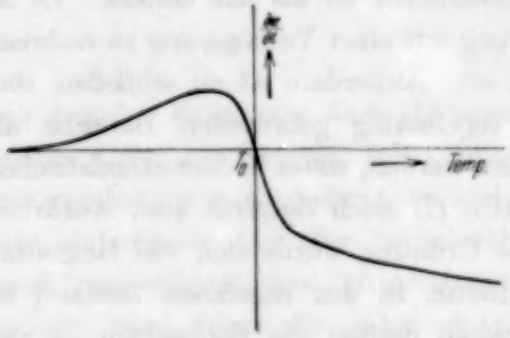


Fig. 2.
Nach Gleichung (1) berechneter Verlauf der Kristallisations- und Schmelzgeschwindigkeit (T_0-Schmelzpunkt).

Nun ist aber in diesem Falle eine inhomogene Konzentrationsverteilung, bei der die Unterschiede noch nicht die Höhe des Endzustandes erreicht haben, noch weniger stabil als die beiden besprochenen Zustände. Man sieht also keine Möglichkeit dafür, daß sich *allmählich* der endgültige große Konzentrationsunterschied ausbildet, sondern es ist auch hier anzunehmen, daß sich die silberreichen Bezirke an irgendwelche Stellen anschließen, die als Keime wirken und die Silberatome „adsorbieren". Genaue Röntgenuntersuchungen bei Vergütungserscheinungen[2]) haben zu der Überzeugung geführt, daß auch innerhalb des Gitters befindliche Stellen als Keime in diesem Sinne wirken können. Die später zu besprechenden Versuche lassen vermuten, daß es vorzugsweise die Grenzflächen der Kristallite sind, an die sich — von innen her — die Silberatome anschließen, um von dort aus dann das Gitter zu verlassen.

---

[1]) G. Tammann, l. c.
[2]) I. Hengstenberg u. G. Wassermann, l. c.

§ 4. Mit den besprochenen Ansätzen allein können nur Vorgänge behandelt werden, bei welchen kein neues Gitter auftritt, also keine Grenzlinie im Zustandsdiagramm überschritten wird. Bei fast allen metallischen Umwandlungen aber wird der diffusionsartige Vorgang begleitet von einem zweiten, der *Gitteränderung*. Wie die experimentellen Untersuchungen nach § 2 gezeigt haben, führen bei dieser *alle* Atome des Ausgangsgitters eine innerhalb größerer Gitterbereiche homogener[1]) Verrückung auf dem jeweils kürzesten Wege[2]) aus, bis sie die Lagen des neuen Gitters erreicht haben. Weiterhin konnte bei den in § 2 erwähnten Zwischenzuständen, insbesondere bei dem von AuCu, der Fortgang der beiden Vorgänge einzeln röntgenographisch beobachtet werden; wie sich dabei zeigte, geht die Gitteränderung mit dem diffusionsartigen Vorgang in den meisten Fällen nicht parallel, so daß sie etwa proportional der Anzahl diffundierter Atome ist, sondern beide Vorgänge sind nur lose und in verschiedener Weise miteinander gekoppelt. Der Übergang Austenit—Martensit stellt einen Fall dar, bei dem die Gitteränderung eintreten kann, ohne daß sie von einem diffusionsartigen Vorgang begleitet sein muß. Dabei zeigte sich[3]), daß die Geschwindigkeit der Gitteränderung als solcher unmeßbar groß ist.

Die „Kopplungsbedingungen" zwischen diffusionsartigem Vorgang und Gitteränderung können nach den bisherigen Erfahrungen in folgender Form ausgesprochen werden: Beide Vorgänge gehen unabhängig voneinander mit ihrer charakteristischen Geschwindigkeit so lange vor sich, als der dabei erreichte Zustand noch existenzfähig ist. Ist der durch eine bestimmte Gitteränderung in einem bestimmten Diffusionsstadium zu erreichende Gitterzustand nicht existenzfähig, so wird die Gitteränderung so lange aufgeschoben, bis die Diffusion genügend weit fortgeschritten ist, um nach der Gitteränderung einen existenzfähigen Zustand zu ergeben. Die so durchlaufenen Zustände nennen wir Zwischenzustände. Existenzfähig ist ein Zwischenzustand, wenn seine freie Energie kleiner ist als die des Ausgangszustandes und wenn er mechanisch-gittertheoretisch möglich ist. Auf Grund der in I und II gegebenen Vorstellungen über die Thermodynamik der Metalle kann in manchen Fällen die erstere Frage qualitativ beantwortet werden, wie im folgenden gezeigt wird, dagegen kann die gittermechanische Existenzbedingung außer in einem Falle, bei AuCu

---

[1]) Homogen im Sinne von Born (Enzykl. d. math. Wiss. V) ist eine Verrückung, die sich als lineare Funktion der Koordinaten darstellen läßt.

[2]) Siehe dazu G. Kurdjumow u. G. Sachs, l. c.

[3]) F. Wever u. N. Engel, Mitt. a. d. Kaiser Wilhelm-Institut f. Eisenforsch. **12**, 93, 1930.

(s. unten), nicht allgemein übersehen werden, sondern muß heute noch rückwärts aus dem Umwandlungsverlauf erschlossen werden:

Die hier eingeführten Zwischenzustände haben *formal* dieselbe Bedeutung, wie die aktivierten Moleküle in der Kinetik von Gasreaktionen: Wenn man die existierenden Zwischenzustände kennt, kann man im allgemeinen die Reaktionsgeschwindigkeit berechnen. Doch sind *thermodynamisch* die beiden Dinge grundsätzlich verschieden: Bei Gasreaktionen handelt es sich um einzelne Moleküle, die deshalb eine wesentlich höhere Energie aufnehmen können als im Mittel das übrige Gas; unsere Zwischenzustände sind Zustände des *ganzen* Kristalls, deren freie Energie immer zwischen der des Ausgangs- und der des Endzustandes liegen muß. (Vgl. hierzu die Ostwaldsche Stufenregel.) Daher führen in unserem Falle auch rein thermodynamische Überlegungen weiter als in jenem, nachdem einmal die Übersetzung von Strukturdaten in thermodynamische Funktionen gelungen ist.

§ 5. Die beim Übergang des *Mischkristalls Au—Cu in die geordnete Phase AuCu* [1]) auftretenden diffusionsartigen Vorgänge wurden in § 3 besprochen. Sie sind gekoppelt mit dem in § 2 gekennzeichneten Übergang des Gitters von kubischer in tetragonale Symmetrie. Geht der diffusionsartige Vorgang von Keimen aus, also über den normalen röntgenographisch erforschten Zwischenzustand, so können die Kopplungsbedingungen folgendermaßen dargestellt werden: Die *ganze* Gitteränderung eines kohärenten Gitters tritt ein innerhalb der Zeit, in der die ersten z Atompaare darin geordnet werden. Kohärent nennen wir dabei ein Gitterstück, wenn seine Gitteränderung streng einphasig im Sinne von § 1 und 2 erfolgt. Sind insgesamt z Gold-Kupferpaare geordnet [und zwar, wie in I, Fig. 8 angedeutet, in einzelnen Teilbereichen, also inhomogen [2]) im Gitter verteilt],

[1]) O. Eisenhut u. E. Kaupp, ZS. f. Elektrochem. **37**, 466, 1931, haben den *direkten* Übergang der zwei nebeneinander niedergeschlagenen Phasen Gold und Kupfer in die geordnete Phase AuCu mit Elektronenbeugung untersucht. Sie erhalten gleichzeitig mit den tetragonalen Linien Überstrukturlinien und erblicken darin einen Widerspruch mit den Röntgenuntersuchungen, die an der Reaktion *Mischkristall*—AuCu angestellt wurden. Offensichtlich ist es aber sehr gut möglich, daß bei kinetischen Beobachtungen an zwei ganz verschiedenen Reaktionen verschiedene Ergebnisse erhalten werden. Im übrigen scheint den Autoren entgangen zu sein, daß in I Überstrukturlinien von 60% der normalen Stärke gefunden wurden, sobald die Tetragonalität voll ausgebildet war. Die dabei auftretende Verbreiterung ist bei der Elektronenbeugung wohl kaum zu erkennen.

[2]) Von dieser *inhomogenen* Fehlordnung, die von hier ab keinen Einfluß mehr auf die Gitterform hat, ist die nach Wagner und Schottky im Gleichgewicht auftretende *homogen* verteilte Fehlordnung wohl zu unterscheiden.

so hat das tetragonale Achsenverhältnis c/a seinen endgültigen Wert erreicht; eine weitere Gitteränderung tritt nicht mehr ein. Diese zunächst experimentell gefundenen Bedingungen können auch theoretisch verständlich gemacht werden: Zunächst wird die Gitterform nur durch den Zustand der Valenzelektronen, die über das ganze kohärente Gitter hinweg miteinander in Austausch treten, bestimmt. Da aber die tetragonale Vorzugsrichtung des Elektronensystems sehr leicht in eine der beiden anderen möglichen Achsenrichtungen übergehen kann, muß diese Richtung durch eine tetragonale Atomverteilung festgelegt sein; dazu sind aber im ganzen kohärenten Gitter nur wenige regelmäßig angeordnete Atome nötig.

Aus diesen Kopplungsbedingungen ergibt sich zunächst, in welcher Weise die Geschwindigkeit der Gitteränderung von der Korngröße abhängt. Ein kohärentes Korn umfasse Z Atome, also Z/N Volumeneinheiten, wo N die Loschmidtsche Zahl ist. Nach Gleichung (1) werden unterhalb der Umwandlungstemperatur pro Volumeneinheit und Sekunde $s = -\partial\alpha/\partial t$ Atome geordnet[1]). Innerhalb des ganzen Kornes werden also pro Sekunde $Z \cdot s/N$ Atome geordnet und es dauert

$$t = \frac{zN}{Z \cdot s} \text{ Sekunden}, \tag{5}$$

bis insgesamt z Atome geordnet sind. Nach der Kopplungsbedingung wird aber die Ordnung dieser ersten z Atome begleitet von der vollständigen Gitteränderung; die Zeit t, in der diese vollendet ist, verhält sich daher nach (5) umgekehrt wie die Korngröße Z, so daß große Einkristalle viel früher tetragonal werden, als Präparate, die aus vielen kleinen Kristallen zusammengesetzt sind, wie es nach § 2 den Beobachtungen entspricht.

Haben in einem vielkristallinen Haufwerk die Korngrößen Z etwa eine Gaußsche Verteilung nach der Gleichung

$$dn = Ge^{-cZ} Z\, dZ, \tag{6}$$

wo G und c Konstante sind, so ist die Zahl der Körner, die eine Umwandlungszeit zwischen t und $t + dt$ haben:

$$dn = G e^{-\frac{c}{t^2}} \frac{dt}{t^3}.$$

Sie besteht auch im Innern der einzelnen geordneten Bereiche, richtet sich nach der jeweiligen Temperatur und bestimmt die genaue Größe der bei dieser Temperatur endgültig zu erreichenden Tetragonalität.

[1]) Dabei soll α über das ganze kohärente Korn gemittelt sein, umfaßt also sowohl die homogene wie die inhomogene Fehlordnung.

Wir nehmen an, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit röntgenographisch gemessen werden soll. Dann ist die Linienintensität für ein umgewandeltes Korn proportional Z^2 zu setzen. Es wird also die Gesamtintensität der bis zur Zeit t umgewandelten Körner

$$J = \int_0^t G e^{-\frac{c}{t^2}} \frac{dt}{t^5}.$$

Durch partielle Integration erhält man daraus

$$J = G e^{-\frac{c}{t^2}} \left(1 + \frac{c}{t^2}\right). \tag{7}$$

Die Abhängigkeit der Größe J von t ist in Fig. 3 (Kurve I) dargestellt. Genaue Messungen dieser Größe liegen noch nicht vor; jedoch lassen sich die von Gorsky[1]) gefundenen Geschwindigkeiten gut durch eine derartige Kurve darstellen.

Die Kurve (7) gibt die von demjenigen Anteil des vielkristallinen Präparates stammende Intensität, der in die endgültige tetragonale Gitterform übergegangen ist. Der übrige Teil hat nach unseren Annahmen eine für jede Korngröße verschiedene, aber stets schwächere Tetragonalität. Die von diesem Teil stammenden Linien werden also über ein größeres Gebiet verwischt sein und daher im allgemeinen im Schleier untergehen. Wegen der bisher nicht in Rechnung gezogenen, in § 3 besprochenen Verzögerungserscheinungen [die durch ein von der Zeit, unter Umständen auch von der Korngröße abhängiges s in (7) zu berücksichtigen wären] und wegen der ebenfalls von der Korngröße abhängigen Temperaturhysterese (§ 6) wird aber gleichzeitig in einer größeren Zahl von Körnern die Umwandlung überhaupt noch nicht begonnen haben, so daß die Linien der kubischen Ausgangsphase neben denjenigen des tetragonalen Gitters auftreten und das vollständige Bild einer zweiphasigen Umwandlung vorhanden ist.

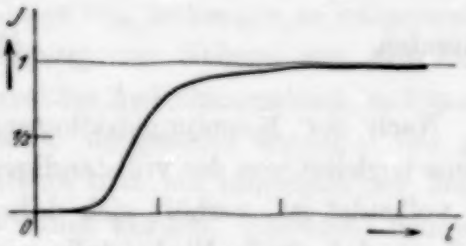


Fig. 3.
Berechnete kinetische Kurve für vielkristallines Au Cu. J Intensität der tetragonalen Linien, t Zeit.

§ 6. Da durch die Kopplungsbedingungen die Änderung der Gitterform bei einer bestimmten Korngröße eindeutig mit dem Fortgang des diffusionsartigen Vorganges verbunden ist, erhalten wir die *Temperaturabhängigkeit*

[1]) W. Gorsky, ZS. f. Phys. **50**, 64, 1928.

der Umwandlungsgeschwindigkeit für beide Vorgänge[1]), wenn wir die in Gleichung (1) einzusetzenden Werte von F kennen. Wir zeichnen dazu wie in II den Temperaturverlauf der freien Energien der einzelnen Zustände in ein Diagramm ein.

Wie dort nehmen wir an, daß alle Energie- und Entropieunterschiede temperaturunabhängig sind; ebenso vernachlässigen wir Volumenänderungen. Die freie Energie der geordneten Phase AuCu im Gleichgewicht ist durch Gleichung (2) und (4) bestimmt. Sie wird nach Elimination von α

$$F = \frac{B}{4}\,\frac{e^{-\frac{B}{2RT}}}{1+e^{-\frac{B}{2RT}}} + \frac{RT}{2}\ln\frac{1}{1+e^{-\frac{B}{2RT}}} \qquad (8)$$

(Kurve I in Fig. 4). Bei sehr hoher Temperatur wird die Verteilung nach (4) vollständig regellos ($\alpha = 1/4$), daher ist die Asymptote an Kurve I eine Gerade, welche die freie Energie eines vollständig ungeordneten Zustandes ohne Änderung der Gittersymmetrie darstellen würde. Ihre Gleichung ist

$$F = B/8 + RT\ln 1/2 \qquad (9)$$

(Kurve II). Da sich Kurve I und II nicht schneiden, kann sich nach den bisherigen Annahmen bei keiner endlichen Temperatur eine vollständig regellose Atomverteilung einstellen. Auch wenn man beachtet, daß die Fehlordnungsarbeit B in Wirklichkeit von α abhängt, und zwar wahrscheinlich mit zunehmendem α abnimmt, wird das gegenseitige Verhältnis von Kurve I und II nicht geändert. Der tatsächlich bei allen geordneten Phasen beobachtete scharfe Übergang von annähernd vollständiger Ordnung in vollständig regellose Verteilung kann also ohne neue Annahmen nicht erklärt werden.

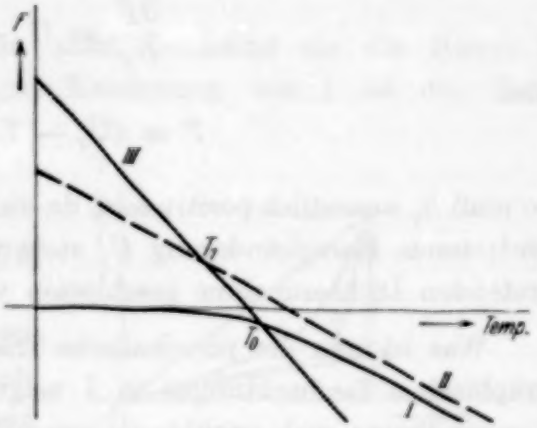


Fig. 4.
Schematische Darstellung des Temperaturverlaufs der freien Energien. I geordnete Phase AuCu bew. Perlit. II tetragonaler Zwischenzustand von AuCu (bei unendlicher Korngröße) bzw. Martensit. III kubischer Mischkristall AuCu bzw. Austenit.

[1]) Beide Vorgänge können experimentell einzeln verfolgt werden, die Gitteränderung röntgenographisch, der diffusionsartige Vorgang bei AuCu z. B. an Hand des elektrischen Widerstands.

Nach I führen hier Überlegungen weiter, die an die experimentelle Untersuchung des Zwischenzustandes anknüpfen. Bezeichnen wir die Größe

$$\frac{\frac{c}{a} - \left(\frac{c}{a}\right)_0}{1 - \left(\frac{c}{a}\right)_0}$$

mit γ, wobei c/a das tetragonale Achsenverhältnis sei, während $(c/a)_0$ der Wert sein soll, den c/a bei vollständiger Ordnung der Atome annimmt, so entspricht der unterhalb des Umwandlungspunktes beobachteten Gitteränderung, d. h. Abnahme von γ, thermodynamisch ein positiver Wert der zunächst rein formal zu bildenden Größe $\partial F/\partial\gamma$, wo F die freie Energie der Zustände ist, deren Tetragonalität und Atomordnung zwischen der des kubischen und des vollständig tetragonalen Gitters liegt, während diese Größe oberhalb des Umwandlungspunktes negativ sein muß. Setzen wir also

$$\frac{\partial F}{\partial \gamma} = U_\gamma - TS_\gamma,$$

also

$$F = (U_\gamma - TS_\gamma)\gamma + F_a,$$

so muß S_γ wesentlich positiv sein, da die beim Übergang kubisch-tetragonal eintretende Energieänderung U_γ stets positiv ist, wie aus der dabei eintretenden Dichtezunahme geschlossen werden kann.

Was ist nun der physikalische Träger dieser Glieder? Die röntgenographischen Beobachtungen in I zeigten, daß in gewissen Stadien der Umwandlung γ sich *unabhängig* von α ändern kann, und umgekehrt; nur für Werte von α, die sehr nahe bei 1/4 und bei Null liegen, geht γ stets annähernd proportional mit α. Diese Unabhängigkeit zeigt, daß das auf die Gitteränderung bezügliche Glied in F nicht etwa ganz in die Fehlordnungsarbeit B einbezogen werden kann, was formal möglich, physikalisch aber ohnedies kaum zu deuten wäre, sondern einen eigenen Träger haben muß. Nach I kommt als Träger wohl nur das Valenzelektronensystem im Metall in Betracht, eine Annahme, die sich bei der Behandlung der reinen Metalle in II bewährt hat.

Somit können wir allgemein für jeden der hier in Frage kommenden Zustände die freie Energie in der Form schreiben:

$$F = (U_\gamma - TS_\gamma)\,\gamma + \alpha B_\alpha + \alpha\, RT \ln 2\alpha + (1-2\alpha)\, RT \ln (1-2\alpha). \quad (10)$$

Bei homogen verteilter Fehlordnung α hängt diese mit der Gitterform γ nach einer Funktion zusammen, die in Fig. 5, Kurve a schematisch angedeutet ist, deren genauerer Verlauf jedoch nicht bekannt ist[1]). Bei kleinen Werten von α, solange die Kurve Fig. 5 als linear betrachtet werden kann, bestimmt sich dann der thermodynamische Gleichgewichtszustand aus Gleichung (4), wobei

$$B = B_a + (U_\gamma - T S_\gamma) \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}$$

zu setzen ist. Bei größeren Werten von α weicht die Kurve des wahren Gleichgewichtszustandes von Kurve I [Gleichung (8)] in stärkerem Maße nach unten ab; jedoch treten erfahrungsgemäß diese Werte nicht mehr auf.

Für ein kubisches Gitter und vollständig regellose Verteilung ($\gamma = 1$; $\alpha = 1/4$) wird (10) (die Indizes α und γ werden im folgenden weggelassen):

$$F = U - TS + \frac{B}{8} + \frac{1}{2} RT \ln \frac{1}{2} \qquad (11)$$

(Kurve III in Fig. 4). Wie man sieht, schneidet sie die Kurve I; bei Vernachlässigung der geringen Krümmung von I ist die Temperatur des Schnittpunktes

$$T_0 = \frac{U + \frac{B}{8}}{S - \frac{1}{2} R \ln \frac{1}{2}}. \qquad (12)$$

Oberhalb dieser Temperatur hat demnach der regellose kubische Mischkristall eine kleinere freie Energie, als die tetragonale geordnete Phase, ist also stabiler als diese.

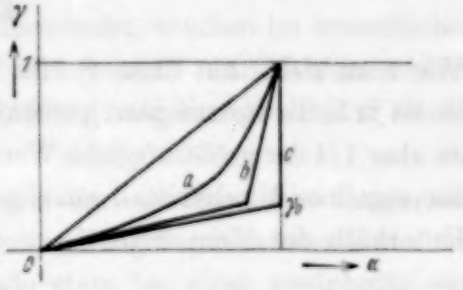


Fig. 5.
Zusammenhang zwischen Gitterform und Atomunordnung, *a* bei Au Cu im Gleichgewicht, *b* beim Zwischenzustand von Au Cu, *c* beim Martensit.

Nachdem so die freie Energie der Gleichgewichtszustände festgelegt ist, ist dasselbe für die beim Übergang kubisch → tetragonal durchlaufenen *Zwischenzustände* vorzunehmen, bei denen die Fehlordnung α inhomogen verteilt ist. Nach den Kopplungsbedingungen des § 5 ist dann der Zusammenhang zwischen α und γ durch Kurve b und für unendlich große

[1]) Wäre γ von Null bis Eins im Gleichgewicht proportional mit $\bar{\alpha}$, so würde Kurve I stetig in Kurve III übergehen; die Umwandlung wäre dann auch im Gleichgewicht einphasig.

Körner durch Kurve c der Fig. 5 bestimmt, die freie Energie wird in Abhängigkeit von α

$$F = -(U - TS)\frac{\left(\frac{1}{4} - \frac{z}{Z}N - \alpha\right)}{\frac{z}{Z}N} + B\alpha + \alpha RT\ln 2\alpha$$
$$+ (\tfrac{1}{2} - \alpha)\,RT\ln(1 - 2\alpha), \qquad (13)$$

wobei B wie oben bestimmt ist. Derjenige Zwischenzustand, in dem die Gitterform ihren tetragonalen Endwert erreicht hat, entspricht dem Wert

$$\alpha = \frac{1}{4} - \frac{z}{Z}N.$$

Man sieht, daß für sehr große Korngrößen Z die freie Energie dieses Zustandes in Gleichung (9) übergeht und daher mit Kurve II in Fig. 5 zusammenfällt.

Bei welcher Temperatur beginnt nun die Umwandlung des regellosen kubischen Mischkristalles? Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist nach (1) proportional der aus (13) zu bildenden Größe $-\partial F/\partial\alpha$. Für $\alpha = 1/4$ ist diese

$$-\frac{\partial F}{\partial\alpha} = -\frac{U - TS}{\frac{z}{Z}N} - B - RT\ln\tfrac{1}{2}. \qquad (14)$$

Wie man sieht, hat diese Größe bei hohen Temperaturen positive Werte (es ist ja $\ln 2\alpha$ stets negativ), so daß nach (1) hier α sich zu vergrößern sucht; da aber 1/4 der größtmögliche Wert für α ist, so ist bei diesen Temperaturen der regellose Mischkristall auch gegen kleine Ordnungstendenzen stabil[1]). Unterhalb der Temperatur

$$T_1 = \frac{U\cdot\frac{1}{\frac{z}{Z}N} + B}{S\cdot\frac{1}{\frac{z}{Z}N} - R\ln\frac{1}{2}} \qquad (15)$$

wechselt $\partial F/\partial\alpha$ das Vorzeichen; von dieser Temperatur ab beginnen die durch (13) charakterisierten Zwischenzustände sich zu bilden.

Der Schnittpunkt der Kurven II und III in Fig. 4 liegt bei der Temperatur

$$T_1' = U/S.$$

[1]) Wäre in der Nähe von $\gamma = 1$ die Größe $\partial\gamma/\partial\alpha > 1$, so wäre dies nicht mehr der Fall.

Wie man sieht, fällt für sehr große Z T_1' mit T_1 zusammen und ist für kleinere Z nur wenig höher als dieses, stets aber tiefer als die Gleichgewichtstemperatur T_0 (12).

Man übersieht die Verhältnisse bei der Umwandlung über die Zwischenzustände (13) am besten, wenn man die Bewegung der Kurven in Fig. 4 mit abnehmendem α verfolgt: Vom Anfangszustand der Kurve III ausgehend, dreht sich die Kurve (13) zunächst um den Schnittpunkt von II und III, bis Kurve II erreicht ist. Gleichzeitig verschiebt sich der Drehpunkt auf Kurve III in Richtung auf den Schnittpunkt T_0 von I und III zu, und zwar um so weniger, je größer die Körner sind. Damit ist die tetragonale Gitterform ausgebildet, die Fehlordnung nimmt aber weiter ab, bis sie ihren Gleichgewichtswert (4) erreicht hat; dabei nähert sich die Kurve des Zwischenzustandes von oben her der Gleichgewichtskurve I.

Somit kann bei der über den Zwischenzustand gehenden Umwandlung kubisch → tetragonal weder die Änderung der Gitterform, noch die der Atomverteilung bei der wahren Gleichgewichtstemperatur (12), *sondern erst bei einer tieferen Temperatur* (15) *einsetzen*, die um so weiter von der ersteren entfernt ist, je größer die Körner sind. Diese charakteristische „Hysterese" wurde bekanntlich bei allen derartigen Umwandlungen beobachtet[1]). Wie aus dem Gesagten hervorgeht, kommt sie dadurch zustande, daß Gitterform und Atomordnung sich nicht parallel miteinander, sondern im wesentlichen nacheinander ausbilden, also ein Zwischenzustand durchlaufen werden muß, der bei allen Temperaturen eine größere freie Energie besitzt als der Endzustand[2]).

Die Hysteresetemperatur würde mit der Gleichgewichtstemperatur zusammenfallen, wenn für die bei der Umwandlung durchlaufenen Zwischenzustände $\partial\gamma/\partial\alpha = 1$ wäre. Dies würde stets bei einer zweiphasig verlaufenden Umwandlung der Fall sein, bei der einzelne Gold- und Kupferatome das Gitter des regellosen Mischkristalles ganz verlassen und ein neues Gitter mit der endgültigen Tetragonalität und Atomordnung bilden. Ein derartiger Vorgang kann also schon bei der Gleichgewichtstemperatur einsetzen; anscheinend geht er aber so langsam vor sich, daß er noch nie beobachtet werden konnte. Ebenso wäre $\partial\gamma/\partial\alpha = 1$, wenn die Atomordnung sich zwar auch stetig, aber im ganzen Gitter vollkommen gleichmäßig ausbilden würde. Nach § 3 ist ein solcher Vorgang sehr unwahrscheinlich.

---

[1]) Zuerst besprochen von G. Borelius, C. H. Johansson u. J. O. Linde, l. c.

[2]) Die Verknüpfung der Temperaturhysterese mit der Existenz des Zwischenzustands wurde schon vor längerer Zeit von G. Grube (l. c.) betont.

§ 7. Wenn die Umwandlung des *Austenit in Ferrit und Zementit* bei rascher Abkühlung über den Zwischenzustand des Martensit hinweg vor sich geht, so tritt nach den experimentellen Untersuchungen von Wever und Engel[1]) ebenfalls eine Temperaturhysterese auf. Wie sich zeigt, können die thermodynamischen Verhältnisse dieser Umwandlung in ganz ähnlicher Weise wie die von AuCu dargestellt werden.

Die freie Energie — ohne Berücksichtigung des Anteils der Gitterschwingungen und der Volumenänderung — des Ferrit (reines α-Eisen) ist in Arbeit II für Temperaturen oberhalb des Curiepunktes graphisch dargestellt. Für Rechnungen können wir sie unterhalb des Punktes A_3 mit genügender Annäherung durch die Gleichung

$$F = -0{,}00063\, T^2 \qquad (16)$$

darstellen. Die Entropie des Zementit ist Null, da sein Homogenitätsbereich unmeßbar klein und seine Gittersymmetrie gering ist. Als Nullpunkt der Energie wollen wir für jede Gesamt-Kohlenstoffkonzentration die Energie des Systems Ferrit + Zementit betrachten; wir können dann die freie Energie auch dieses Systems durch (16) darstellen. Die Anfangsphase, der Austenit (kohlenstoffhaltiges γ-Eisen), besitzt nach II ein temperaturunabhängiges positives Entropieglied S, das von der Erhöhung der Koordinationszahl gegenüber dem α-Eisen herrührt, eine höhere Gitterenergie U, sowie eine von der regellosen Verteilung der gelösten Kohlenstoffatome herrührende Entropie der Größe $-\alpha R \ln \alpha - (1-\alpha) R \ln (1-\alpha)$. Dabei ist α gleich dem Verhältnis der von C-Atomen besetzten Gitterplätze zu den ihnen insgesamt zur Verfügung stehenden Gitterplätzen. Es ist anzunehmen, daß die C-Atome in das flächenzentrierte Gitter wie die Cl-Atome im Steinsalzgitter eingebaut werden; die Zahl der Gitterplätze ist dann gleich der Zahl der Fe-Atome. Ist c der Atomprozentgehalt an Kohlenstoff, so ist demnach $\alpha = \frac{c}{1-c}$ und für kleine c annähernd $\alpha = c$. Somit ist die freie Energie des Austenit

$$F = U - TS + c \cdot B_\gamma + c \cdot RT \cdot \ln c + (1-c)\, RT \ln (1-c). \qquad (17)$$

Darin stellt B_γ die Arbeit dar, die geleistet werden muß, um ein Mol Kohlenstoff aus dem Zementit in den Austenit überzuführen. Während der Betrag von U und S aus Abhandlung II bekannt sind, muß B_γ noch bestimmt werden. Näherungsweise ergibt sich B_γ aus der Grenzkonzentration der Löslichkeit des Kohlenstoffes im Austenit; solange B als unabhängig von c

[1]) F. Wever u. N. Engel, Mitt. a. d. Kaiser Wilhelm-Institut f. Eisenforsch. **12**, 93, 1930.

selbst betrachtet werden kann, ist nämlich die jeweilige Grenzkonzentration c_m bestimmt durch[1])

$$R\,T \ln c_m = B.$$

Dies gilt z. B. auch für die eutektische Konzentration $c_m = 0{,}041$ und Temperatur $T = 998^0$ abs. Für diesen Punkt ergibt sich so

$$B_\gamma = 6000 \text{ cal-Mol.}$$

Mit derselben Gleichung kann die Arbeit B_α, die nötig ist, um ein Mol Kohlenstoff in das α-Eisen einzubauen, aus der geringen Maximallöslichkeit des Kohlenstoffs in dieser Modifikation von 0,043 Gewichtsprozent[2]) oder $c = 0{,}002$ bei der eutektischen Temperatur berechnet werden. Es ergibt sich

$$B_\alpha = 12\,500 \text{ cal/Mol.}$$

Beim Übergang Austenit—Martensit—Ferrit besteht zwischen der Gitteränderung des Eisengitters und dem diffusionsartigem Vorgang, dem Austritt der C-Atome aus diesem Gitter, nach den Röntgenuntersuchungen folgende mechanische Kopplungsbedingung: Die Gitteränderung kann vollständig unabhängig vom Diffusionsvorgang so lange erfolgen, bis das tetragonale Martensitgitter erreicht ist; von da ab gehen beide Vorgänge parallel miteinander. Treten bei großer Abkühlungsgeschwindigkeit überhaupt keine C-Atome unmittelbar aus dem Austenitgitter aus, so ist demnach der Zusammenhang zwischen α und γ durch Kurve c in Fig. 5 gegeben. Unter der Gitteränderung γ ist hier die zum Übergang Austenit—Martensit—Ferrit notwendige Abgleitung zu verstehen. Wie eine Rechnung auf Grund der von Kurdjumow und Sachs (l. c.) gefundenen Verhältnisse ergibt, ist annähernd

$$\gamma = \frac{\frac{c}{a} - 1}{\sqrt{2} - 1},$$

wo c/a das tetragonale Achsenverhältnis des jeweiligen Übergangszustandes ist. Die Größe γ_0 in Fig. 5 entspricht dem Achsenverhältnis des Martensits, der noch den vollen C-Gehalt des Austenits hat; nach den Messungen Öhmanns[3]) ist γ_0 annähernd proportional der Kohlenstoffkonzentration c. Für $c = 0{,}5$, also $\alpha = 1$, würde c/a extrapoliert gerade $\sqrt{2}$ ergeben[4]): also ist $\gamma_0 = \alpha \approx c$.

Bei Aufstellung der freien Energie der Zwischenzustände ist zu beachten, daß die Lösungsarbeit für den Kohlenstoff von der Gitterform

[1]) Siehe z. B. W. Schottky, Thermodynamik.
[2]) W. Köster, Arch. f. d. Eisenhüttenw. **2**, 503, 1929.
[3]) E. Öhmann, Nature **127**, 270, 1930.
[4]) P. P. Ewald u. C. Herrmann, Strukturber. d. ZS. f. Kristallogr. 1926-1931.

abhängt: für $\gamma = 1$ (Austenit) ist sie B_γ, für $\gamma = 0$ (Ferrit) B_a. Wir nehmen einen linearen Verlauf zwischen diesen Grenzen an und fügen der freien Energie des Zwischenzustandes noch ein positives, zahlenmäßig nicht genau bestimmbares Glied $H(1-\gamma)$ zu, welches den Energiezuwachs infolge der anomalen Härtesteigerung bedeuten soll[1]). Somit wird die freie Energie der Zwischenzustände

$$F = (U - TS)\gamma - 0{,}000\,63\,T^2(1-\gamma) + H(1-\gamma) + \alpha[B_\gamma + (B_a - B_\gamma)\gamma] + \alpha RT\ln\alpha + (1-\alpha)RT\ln(1-\alpha). \quad (18)$$

Die freie Energie des Martensits ergibt sich daraus mit

$$\gamma = \gamma_0 = c \quad \text{und} \quad \alpha = c. \quad (19)$$

Die freie Energie des Perlits, Austenits und Martensits [Gleichung (16), (17), (18)] kann der gegenseitigen Lage nach vollkommen durch die Kurven I, III und II der Fig. 4 dargestellt werden. Genau wie bei AuCu kann sich also der Martensit erst bilden, wenn die „Hysteresetemperatur" T_1 unterschritten wird, die als Temperatur des Gleichgewichts zwischen Martensit und Austenit durch den Schnittpunkt der Kurven II und III bestimmt ist; auch hier ist diese Temperatur tiefer als die Temperatur T_0 des Gleichgewichts zwischen Perlit und Austenit. Quantitativ erhält man die „Martensittemperatur" T_1 durch Gleichsetzen der Größen F in Gleichung (17) und (19); nach Zusammenfassung der Glieder ergibt sich so

$$0{,}000\,63\,T_1^2 - ST_1 + U + c(B_a - B_\gamma) + H = 0. \quad (20)$$

Berücksichtigt man zunächst die Härtungsenergie H nicht, so kann T_1 ohne jede willkürliche Konstante berechnet werden; so ergibt sich z. B. für $c = 0{,}04$ (entsprechend 0,9 Gewichtsprozent C) $T_1 = 750^0$ abs., während Wever und Engel (l. c.) für diese Konzentration eine Martensittemperatur von 470^0 abs. finden. Um die experimentellen Größen richtig wiedergeben zu können, muß $H = 350$ cal/Mol gesetzt werden, ein Wert, der durchaus plausibel ist. Damit ergibt sich auch der richtige Verlauf von T_1 mit der Kohlenstoffkonzentration c, nämlich ein Abfall, der bei kleineren c-Werten steiler ist als bei großen; für $c = 0$ mündet die berechnete Kurve nicht in T_0 ein, sondern es ergibt sich ein Wert $T_1 = 710^0$ abs., der mit der extrapolierten experimentellen Kurve in guter Übereinstimmung steht[2]).

[1]) Nach Landolt-Börnstein, II. Ergbd. S. 1494, 1931, beträgt der Energieunterschied zwischen hartgezogenen und weichen Metallen 400—700 cal/Mol.

[2]) Auch im System Fe—Ni wurde bei der Umwandlung $\alpha-\gamma$ eine von der Geschwindigkeit unabhängige Hysterese von über 100^0 festgestellt (L. Anastasiadis u. W. Guertler, ZS. f. Metallkde. **23**, 189, 1931), die wohl auf ähnliche Ursachen zurückzuführen ist.

Wie die mikroskopischen Untersuchungen zeigen, ist der unmittelbar, also nicht über den Martensit hinweg, entstandene Perlit außerordentlich feinkörnig[1]). Schon nach ganz wenigen Diffusionssprüngen der C-Atome bricht also das Austenitgitter auf und teilt sich in Ferrit- und Zementitgitter. Dieses bei metallischen Umwandlungen seltene Verhalten hängt wohl damit zusammen, daß die Eisenatome im Zementitgitter komplizierte Lagen einnehmen, die nicht durch einfache homogene Verschiebungen vom Austenit- oder Ferritgitter aus erreicht werden können.

Aus dieser Tatsache folgt unmittelbar, daß die Martensittemperatur von der Abkühlungsgeschwindigkeit vollkommen unabhängig ist, wie es Wever und Engel experimentell gefunden haben: Die Diffusion der Kohlenstoffatome aus dem Austenit, die auch oberhalb der Martensittemperatur thermodynamisch möglich ist, wie nachher gezeigt wird, hat nur zur Folge, daß ein Teil des Austenits ganz zerfällt, nicht aber, daß der Austenit an Kohlenstoff verarmt. Im letzteren Falle würde nach Gleichung (20) die Martensittemperatur um so mehr steigen, je weiter der Diffusionsprozeß vorgeschritten ist, je kleiner also die Abkühlungsgeschwindigkeit ist, im ersteren Falle gilt Gleichung (20) für den beim Zerfall übriggebliebenen Austenit mit unveränderten Werten von c, die Martensittemperatur ändert sich also nicht.

Die Zementitausscheidung verläuft also streng zweiphasig. Alte und neue Phasen bestehen während des ganzen Vorganges in unveränderter Zusammensetzung, aber wechselndem Mengenverhältnis nebeneinander. Bezeichnen wir dieses Mengenverhältnis mit λ, so ist die freie Energie der Übergangszustände des Systems

$$F = (1 - \lambda) F_{\text{Aust.}} + \lambda F_{\text{Perl.}}, \tag{21}$$

wo $F_{\text{Aust.}}$ durch (17), $F_{\text{Perl.}}$ durch (16) bestimmt ist. Wie man leicht sieht, schneiden für alle Werte von λ die Kurven (21) die der freien Energie des Austenits [Gleichung (17)] bei der Temperatur T_0, bei der $F_{\text{Aust.}} = F_{\text{Perl.}}$ ist. Bei der unmittelbaren Bildung des Perlits aus dem Austenit wird also keine Hysterese[2]) wie bei der Martensitbildung auftreten; wie man sieht, rührt dies davon her, daß bei einem solchen streng zweiphasigen Vorgang

[1]) Nach H. Hanemann u. A. Schrader, Atlas metallographicus, Abb. 419 bis 422, ist dieser Perlit um so weniger durch stärkste Vergrößerung auflösbar, je schneller er nach seinem Entstehen abgekühlt wurde. Das gewöhnlich gefundene gröbere Lamellengefüge entsteht also durch nachträgliche Umbildung.

[2]) Die hier wie bei allen mit endlicher Geschwindigkeit verlaufenden Vorgängen auftretende Unterkühlung ergibt sich aus den rein thermodynamischen Betrachtungen nicht. Sie könnte mit Hilfe von Gleichung (1) behandelt werden.

Diffusion und Gitteränderung zwangsläufig miteinander parallel laufen, so daß stets $\partial\gamma/\partial\alpha = 1$ ist.

§ 8. Die bei der *Ausscheidung von Silber aus übersättigten Kupfer-Silbermischkristallen* auftretenden Diffusionsvorgänge wurden in § 3 besprochen. Sie haben eine inhomogene Verteilung der Silberatome innerhalb des Kupfergitters zur Folge, gleichzeitig verläßt aber auch ein Teil der Silberatome das Gitter und bildet die neue, silberreiche Phase. Als begleitende Gitteränderung ist die Verkleinerung der Gitterkonstanten des kupferreichen Mischkristalls bei der Ausscheidung zu betrachten.

Als Kopplungsbedingung nehmen wir nun an, daß die Gitterkonstante eines kohärenten Gitterteiles durch die über den ganzen Gitterteil gemittelte Konzentration der Silberatome bestimmt wird, und von etwaigen Konzentrationsunterschieden innerhalb dieses Gitters unabhängig ist. Um den Verlauf der Gitterkonstantenänderung bei der Ausscheidung feststellen zu können, müssen wir wissen, welcher Bruchteil der sich im Gitter bewegenden Silberatome in der Zeiteinheit das Mischkristallgitter verläßt.

Die Bestimmung der Löslichkeitsgrenzen bei Ein- und Vielkristallen von Kupfer-Silber durch F. Wiest (l. c.) hat nun gezeigt, daß auch hier — wie nach dem obigen bei AuCu — die kohärenten Gitterteile bei Einkristallen wesentlich größer sind als auch bei grobkörnigem vielkristallinem Material. Darüber hinaus muß aber aus diesen Versuchen geschlossen werden, daß bei allen Ausscheidungsvorgängen in diesem System die jeweilige Größe der kohärenten Gitterteile erhalten bleibt, daß also die neue Phase sich an den Grenzen dieser Gitterteile[1]) bilden muß und die Silberatome dazu durch den ganzen kohärenten Bereich durchwandern müssen. Anderenfalls müßte ja jeder Ausscheidungsprozeß, den ein Einkristall durchmacht, seine Löslichkeitslinie auf die des vielkristallinen Materials zurückführen, während in Wirklichkeit Lösung und Ausscheidung am gleichen Kristall mehrmals wiederholt werden können (bei nicht zu hohen Konzentrationen), ohne daß dies eintritt. Auch mikroskopische Beobachtungen an Ein- und Vielkristallen zeigten, daß die Punkte, an welchen sich Silber ausscheidet, in Einkristallen wesentlich weiter voneinander entfernt sind als in Vielkristallen.

Damit erhält man nun ohne weiteres die Abhängigkeit der Gitterkonstantenänderungsgeschwindigkeit von der Größe der kohärenten Gitterteile. Ein solcher enthalte Z Atome; die Zahl der an seiner Grenze liegenden Atome ist dann proportional zu $Z^{2/3}$. Bewegen sich alle Silberatome in der Zeiteinheit um ein bestimmtes Stück der Grenze zu vorwärts, so ist die

[1]) Die nicht immer mit den sichtbaren Korngrenzen zusammenfallen müssen.

Zahl der Atome, die in der Zeiteinheit die Grenze überschreiten und zu einer neuen Phase zusammentreten, ebenfalls proportional zu $Z^{2/3}$. Die mittlere Konzentrationsänderung des ganzen kohärenten Bereiches in der Zeiteinheit und damit nach der oben besprochenen Annahme die Geschwindigkeit seiner Gitterkonstantenänderung ist dann proportional zu $Z^{2/3}/Z$, also umgekehrt proportional zu $\sqrt[3]{Z}$, d. h. zu den linearen Abmessungen des Bereiches, die wohl in einem bestimmten Verhältnis zur Korngröße stehen. *Große Körner werden also langsamer ihre Gitterkonstante ändern als kleine*, wie es den in § 2 besprochenen Wiestschen Beobachtungen entspricht. Es ist bemerkenswert, daß dieses Resultat sich ergibt, ohne daß man eine Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Korngröße anzunehmen braucht; man kann also auf ganz derselben Grundlage die gerade entgegengesetzten Erscheinungen bei AuCu und bei Kupfer-Silber erklären.

§ 9. Zusammenfassung. 1. Alle bisher an Einkristallen ausgeführten röntgenographischen Beobachtungen von metallischen Umwandlungen zeigten, daß diese innerhalb der einzelnen Körner mindestens teilweise einphasig verlaufen, d. h. daß die Ausgangsphase nicht zerfällt, sondern stetig in eine der Endphasen übergeht, die dann gegenüber der Ausgangsphase kristallographisch orientiert ist.

2. Fast alle Umwandlungen sind von diffusionsartigen Bewegungen der Atome begleitet; deren Geschwindigkeit wird verzögert oder beschleunigt durch die freie Energie der meist gleichzeitig stattfindenen Gitteränderung.

3. Der Zusammenhang zwischen diffusionsartigem Vorgang und Gitteränderung ist bei metallischen Umwandlungen nicht ohne weiteres festgelegt; die Kopplung dieser beiden Vorgänge kann sich z. B. mit der Abkühlungs- oder Erhitzungsgeschwindigkeit und mit der Korngröße ändern.

4. Meist läuft die Gitteränderung wesentlich schneller ab als der Diffusionsvorgang. So entstehen Zwischenzustände mit ganz neuer Atomstruktur, wie z. B. der Martensit und der inhomogene Zwischenzustand bei AuCu.

5. Kennt man die Atomstruktur der Zwischenzustände aus röntgenographischen Untersuchungen, so kann man auch, wenigstens qualitativ, ihre freie Energie angeben. Durch die letztere ist aber die Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit vollkommen bestimmt.

6. Die freie Energie der in 4 charakterisierten Zwischenzustände ist bei allen Temperaturen, nicht nur unterhalb der wahren Gleichgewichtstemperatur der Umwandlung, größer als die des Endzustandes. Daraus

ergibt sich eine Temperaturhysterese, d. h. die Zwischenzustände können sich, unabhängig von der Umwandlungsgeschwindigkeit, erst bei Temperaturen einstellen, die beträchtlich unterhalb bzw. oberhalb der wahren Gleichgewichtstemperatur liegen. Eine zahlenmäßige Berechnung der Hysteresetemperatur bei Martensit ergibt eine befriedigende Übereinstimmung mit den Messungen von Wever und Engel.

7. Die direkte Ausscheidung von Perlit aus Austenit erfolgt von Anfang an zweiphasig und ist dann mit keiner Hysterese verbunden; sie beginnt daher, bei kleinen Abkühlungsgeschwindigkeiten, schon bei Temperaturen, bei welchen wegen der Hysterese der Martensit sich noch nicht bilden kann.

8. Durch die Röntgenuntersuchung der Zwischenzustände bei AuCu und bei der Ausscheidung von Kupfer aus übersättigtem Silber werden Kopplungsbedingungen zwischen Diffusion und Gitteränderung nahegelegt, die von der Korngröße abhängig sind. Daraus ergibt sich dann, daß die Umwandlung bei großen Körnern im ersteren Falle viel schneller, im letzteren Falle viel langsamer abläuft als bei kleinen Körnern, was mit der Beobachtung übereinstimmt.

Herrn Prof. Glocker danke ich herzlich für seinen freundlichen Rat bei dieser Arbeit.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule.

Berichtigung

zu der Mitteilung: Beitrag zur Analyse des ersten Funkenspektrums von Quecksilber. Von B. Venkatesachar und T. S. Subbaraya [1]).

S. 412, Zeile 7 v. o. lies den Wellenzahlen der Linien 2262 statt den Wellenzahlen 2262.

S. 413, Zeile 10 v. o. lies 67000 statt 6700.

S. 413, „ 11 v. o. lies $^2D^1_{5/2} - {}^2\overline{D}_{5/2}$ statt $^2D^1_{5/2} - {}^2\overline{D}_5$.

S. 413, „ 14 v. o. lies Goldbogenspektrums statt Goldfunkenspektrums.

S. 414, „ 22 bis 24 v. o. lies $\left\{\begin{array}{r}(3)\,35736{,}6\\(10)\,34280{,}4\\1456{,}2\end{array}\right\}$ statt $\left\{\begin{array}{r}(3)\,35736{,}6\\(10)\,34280{,}5\\1456{,}2\end{array}\right\}$.

S. 414, „ 28 bis 30 v. o. lies $\left\{\begin{array}{r}(1)\,24788{,}5\\(6)\,23332{,}3\\1456{,}2\end{array}\right\}$ statt $\left\{\begin{array}{r}(1)\,24788{,}5\\(6)\,23332{,}3\\1455{,}2\end{array}\right\}$.

S. 414, letzte Zeile lies $^2\overline{D}_{5/2}$ statt $^2D_{5/2}$.

S. 415, Tabelle 5, Zeile 2, lies 28103,5 statt 38103,5.

S. 415, Zeile 3 v. u. lies $^4P_{5/2} - {}^2D^3_{5/2}$ statt $^4P_{5/2} - {}^2D^3_{5/2}$.

S. 417, Tabelle 12, Zeile 6, lies 29260 statt 27260.

S. 417, Zeile 2 v. u. lies $^4\overline{P}$-Terme statt ^4P-Terme.

[1]) ZS. f. Phys. **73**, 412, 1931.

Die Hyperfeinstruktur der Resonanzlinien des Galliums.

Von **D. A. Jackson** in Oxford.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1931.)

Es wurde die Hyperfeinstruktur der Resonanzlinien des Galliums beobachtet. Die Linie 4033 besteht aus drei Komponenten mit den Aufspaltungen — 0,084, 0,000 und + 0,099 cm^{-1} und den Intensitäten 0,98 : 1,22 : 1,00; die Linie 4172 scheint zwei Komponenten zu besitzen; die Auflösung ist hier aber wahrscheinlich unvollständig. Die Ergebnisse zeigen, daß der Wert $^1/_2$ für den Kernspin, den Campbell und Bacher gegeben haben, fast mit Sicherheit als falsch anzusprechen ist; unter der Annahme, daß die beiden Isotopen dasselbe Kernmoment haben, ist der Wert $^3/_2$ wahrscheinlicher. Ebensogut aber kann die Struktur dadurch kompliziert werden, daß für das eine Isotop $I = 0$ gilt; in diesem Falle lassen sich keine bindenden Schlüsse auf den Spin des anderen Isotops ziehen.

Die Hyperfeinstruktur der Gallium-Resonanzlinien wurde mit einem *reflektierenden* Stufengitter untersucht, das ein Auflösungsvermögen von etwa 800000 hatte. Als Lichtquelle diente eine Entladungsröhre, die Helium von etwa 5 mm Druck und etwas Galliumtrichlorid enthielt. Die

Fig. 1.

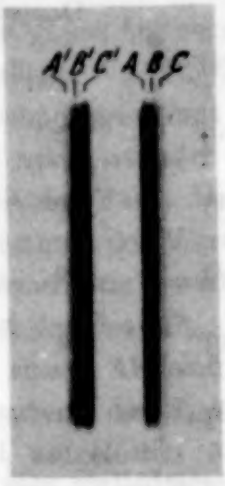


Fig. 2.

Röhre hatte eine Wasserkühlung, so daß der Dampfdruck des Galliumchlorids sehr niedrig blieb. Das wurde an Hand der relativen Intensitäten der Helium- und Galliumlinien kontrolliert; die Galliumlinien waren immer schwach gegenüber den Heliumlinien.

Es zeigte sich, daß die Linie 4033 $2\,^2P_{1/2} - 2\,S_{1/2}$ drei Komponenten hat. Die Aufnahmen dieser Linie sind in Fig. 1 und 2 wiedergegeben. Diese beiden Aufnahmen sind bei verschiedenem Druck der das Stufengitter

umgebenden Luft gemacht; in Fig. 1 erscheinen die Linien in der Einzelordnungsstellung, während die Fig. 2 sie in der Doppelordnungsstellung wiedergibt, so, daß A, B und C die drei Komponenten in der n-ten Ordnung und A', B' und C' dieselben Komponenten in der $(n+1)$-ten Ordnung sind. Nun ändert sich die scheinbare Intensität einer Linie in dem Beugungsbild eines Stufengitters mit ihrer Lage; die Änderung läßt sich berechnen; die Berechnungsmethode wurde vom Verfasser in einer früheren Arbeit beschrieben[1]). Die Aufspaltungen und scheinbaren und korrigierten Intensitäten der Komponenten sind in der beigefügten Tabelle zusammengestellt.

Tabelle der Intensitätsmessungen.

Linie	Scheinbare Intensität	Abstand von der Mitte des Spektrums	Korrektionsfaktor	Korrigierte Intensität
		Einzelordnungsstellung (Fig. 1).		
A (− 0,084)	3	0,12	$\frac{1}{0,95}$	3,2
B (0,000)	4	0,00	1	4,0
C (+ 0,099)	3	0,14	$\frac{1}{0,96}$	3,2
		Doppelordnungsstellung (Fig. 2).		
A' (− 0,084)	4	0,62	$\frac{1}{0,23}$	(17)
B' (0,000)	8	0,50	$\frac{1}{0,41}$	19
C' (+ 0,099)	10	0,36	$\frac{1}{0,62}$	16
A (− 0,084)	9	0,38	$\frac{1}{0,60}$	15
B (0,000)	8	0,50	$\frac{1}{0,41}$	19
C (+ 0,099)	3	0,64	$\frac{1}{0,18}$	(16)

Intensitätsverhältnis nach (1): $A : B : C = 3{,}2 : 4{,}0 : 3{,}2 = 1 : 1{,}25 : 1$.
Intensitätsverhältnis nach (2): $A : B : C = 15 : 19 : 16 = 0{,}95 : 1{,}19 : 1{,}00$.
Im Mittel: $A : B : C = 0{,}98 : 1{,}22 : 1{,}00$.

Die Betrachtung dieser Tabelle läßt unmittelbar einen großen Vorzug dieser Methode der Intensitätsmessung deutlich werden. Es können nämlich die Linien A, B' und C' auf der Fig. 2 alle mit sehr angenähert gleichen Intensitäten beobachtet und aus ihren Lagen die wirklichen Intensitäten

[1]) D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 508, 1930.

gefunden werden. Dies ist eine große Hilfe bei der Intensitätsbestimmung der Linien, weil es viel einfacher ist, einander fast gleiche Linienintensitäten zu vergleichen, als solche, die beträchtlich voneinander abweichen.

Die Intensitätsverhältnisse, die so gefunden wurden, sind mit dem I-Wert $^1/_2$ unverträglich. Campbell und Bacher[1]) gründen ihre Annahme auf die visuelle Schätzung 2 : 1 für das Intensitätsverhältnis der mittleren Komponente zu den äußeren. Die vorliegenden Messungen zeigen, daß dieser geschätzte Wert zu hoch liegt. Sie betonen auch, daß nur drei Komponenten beobachtet werden. Das läßt sich aber leicht erklären: Die Abstände 0,084 und 0,099 cm^{-1} entsprechen den Aufspaltungen der Niveaus $2\,S_{1/2}$ und $2\,^2P_{1/2}$. Nun müßte die vierte und schwächste Komponente, die für I größer als $^1/_2$ auftreten müßte, von der starken mittleren Komponente um die Differenz der $S_{1/2}$- und $^2P_{1/2}$-Aufspaltungen entfernt liegen; diese Differenz beträgt aber nur etwa 0,015 cm^{-1} und ist also zur Auflösung viel zu gering.

Das Intensitätsverhältnis der Linien entspricht dem Werte $^3/_2$ für I.

Die Struktur der Linie 4172 $2\,^2P_{3/2} - 2\,S_{1/2}$ stimmt ebenfalls mit diesem Wert für das Kernmoment überein. Obgleich sie nicht völlig aufgelöst wurde, scheint sie immerhin aus zwei Komponenten nicht sehr verschiedener Intensität zu bestehen. Wäre das Kernmoment gleich $^1/_2$, so müßte diese Linie (wenn man annimmt, daß wie beim Thallium die $^2P_{3/2}$-Aufspaltung zu gering ist, um aufgelöst zu werden) zwei Komponenten mit dem Intensitätsverhältnis 3 : 1 und einer Aufspaltung von entweder 0,084 oder 0,099 cm^{-1} haben. Das ist ganz deutlich nicht der Fall. Dagegen kann die beobachtete Struktur ganz gut mit der Annahme des Wertes $^3/_2$ für I übereinstimmen. Denn analog dem Indium können wir erwarten, daß die Aufspaltung des $^2P_{3/2}$-Niveaus etwa ein Drittel der des $^2P_{1/2}$-Niveaus ist, und die stärksten Komponenten müßten in einem Abstand liegen, der gleich dieser Größe vermindert um die Aufspaltung des $S_{1/2}$-Niveaus ist. Die Komponenten würden durch die nicht aufgelösten äußeren und schwächeren Komponenten verbreitert erscheinen. Das stimmt gut mit der beobachteten Struktur überein.

Als wahrscheinlichster Wert für I beim Gallium erscheint daher $^3/_2$; und der von Campbell und Bacher gegebene Wert $^1/_2$ ist fast sicher als zu niedrig anzusehen.

Gallium hat zwei Isotope; man hat bisher angenommen, daß beide dasselbe Kernmoment haben. Sollte das nicht der Fall sein, so werden

[1]) J. S. Campbell u. R. F. Bacher, Phys. Rev. (2) **38**, 1906, 1931.

alle diese Schlüsse hinfällig. Das Mengenverhältnis der Isotopen ist etwa 3 : 1; damit ergibt sich die Möglichkeit, daß das seltenere Isotop den I-Wert 0 hat. In diesem Falle würde seine eine Komponente in der Linie $^2P_{1/2} - S_{1/2}$ wahrscheinlich zwischen die beiden äußeren Komponenten fallen und sich der mittleren Komponente überlagern. Daraus würde natürlich folgen, daß man den I-Wert des anderen Isotops größer ansetzen muß. Für die Linie $^2P_{3/2} - S_{1/2}$ würde das eine Erklärung dafür liefern, daß die Komponenten so schwer zu trennen sind; denn die Komponente des selteneren Isotops mit $I = 0$ würde wahrscheinlich zwischen die des anderen Isotops mit etwa $^2/_3$ ihrer Intensität fallen. Da die Komponenten zu nahe beieinander liegen, um alle drei aufgelöst werden zu können, würde die teilweise aufgelöste Gruppe (zwei starke äußere Linien oder enge Liniengruppen und eine schwächere mittlere Linie) ungefähr wie ein schlecht aufgelöstes Dublett aussehen. Um das zu prüfen, setzen wir die Untersuchung an anderen dafür günstigeren Linien fort. Zurzeit müssen die Dinge als ungewiß angesehen werden; denn wenn auch der Wert $^3/_2$ sehr gut mit den Messungen unter der Voraussetzung übereinstimmt, daß die beiden Isotope das gleiche Kernmoment besitzen, so muß man doch mit der Möglichkeit rechnen, daß das seltenere Isotop $I = 0$ hat; und in diesem Falle hat das andere Isotop einen I-Wert größer als $^3/_2$.

Zur Theorie des Austauschproblems und der Remanenzerscheinung der Ferromagnetika.

Von **F. Bloch** in Leipzig [1]).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. September 1931.)

Die Slatersche Methode zur Behandlung der Austauschaufspaltung und Termsystemeinteilung beim Mehrkörperproblem wird analog zur Jordan-Kleinschen Theorie umgeformt in eine nichtlineare Wellengleichung im dreidimensionalen Raum, wobei das Absolutquadrat der Wellenfunktion anschaulich als „Spindichte" gedeutet werden kann (§ 1 und 2). Vernachlässigt man den q-Zahlcharakter der Wellenfunktion, so stellt die Wellengleichung analog zur Hartreeschen Methode eine klassisch-anschauliche Annäherungsgleichung für das Verhalten der Spindichte dar, die zur Diskussion der Remanenz- und Hysteresiserscheinungen verwendet wird (§ 4 und 5). Ferner wird im Anschluß an das statistische Problem ein Zusammenhang zwischen den Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen Konfigurationen eines Systems bei einer bestimmten Temperatur und den Kennardschen Transformationsfunktionen aufgestellt (§ 3).

§ 1. Die Hamiltonfunktion des Austauschproblems. Die Slatersche Methode[2]) zur Behandlung des Mehrkörperproblems hat gegenüber den früher verwendeten Methoden, die an die Theorie der Permutationsgruppe anknüpfen, den Vorteil, daß sie von Anfang an das Ausschließungsprinzip berücksichtigt, und dadurch, indem sie den größten Teil der möglichen Permutationsklassen ausschließt, eine große Vereinfachung erzielt. Sie wurde bereits früher vom Verfasser für das Problem des Ferromagnetismus[3]), ferner von Born[4]), Weyl[5]), Heitler[6]) u. a. für die Quantentheorie der homöopolaren Valenz verwendet.

Die Säkulargleichung des Austausches lautet in der von Slater gegebenen Form[7]):

$$\varepsilon\,\alpha\,(f_1 \dots f_r) + \sum_{f_1' \dots f_r'} J_{st}\,[\alpha\,(f_1' \dots f_r') - \alpha\,(f_1 \dots f_r)] = 0. \qquad (1)$$

Hierbei sind $f_1 \dots f_r$ die Zellen (stationären Zustände), an denen sich die r nach rechts orientierten Spins befinden, ε bis auf die additive Kon-

[1]) Leipziger Habilitationsschrift.
[2]) J. C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1293, 1929.
[3]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **57**, 545, 1929; **61**, 206, 1930.
[4]) M. Born, ebenda **64**, 729, 1930.
[5]) H. Weyl, Göttinger Nachr. 1930, S. 285; 1931, S. 33.
[6]) W. Heitler u. G. Rumer, ZS. f. Phys. **68**, 12, 1931.
[7]) Vgl. F. Bloch, l. c.

stante $-\frac{1}{2}\sum_{s \neq t} J_{st}$ die Störungsenergie erster Näherung. In der Summe über $(f_1' \ldots f_r')$ sind diejenigen Verteilungen der Spins auf die Zellen zu nehmen, die aus $(f_1 \ldots f_r)$ durch Vertauschung zweier entgegengesetzt orientierter Spins hervorgehen. In der Summe hat als Faktor das Austauschintegral J_{st} zwischen den Zellen s und t zu stehen, zwischen denen der betreffende Spinaustausch stattgefunden hat.

Wir stellen uns nun die Aufgabe, die Gl. (1) in einer solchen Form zu schreiben, daß die etwas unangenehme Bedingung, der die aus $(f_1 \ldots f_r)$ hervorgehenden Verteilungen $(f_1' \ldots f_r')$ genügen müssen, nicht mehr explizit auftritt, wodurch das Problem, wie uns scheint, sehr an Übersichtlichkeit gewinnt.

Zu diesem Zweck führen wir zunächst wegen der Ununterscheidbarkeit gleichorientierter Spins statt der in (1) verwendeten Charakterisierung der Koeffizienten α durch die Angabe, an welcher Zelle sich jeder einzelne Spin befindet, die *Anzahlen* N_f der nach rechts und n_f der nach links orientierten Spins in der Zelle f ein. So ist z. B. die Verteilung $(f_1 \ldots f_r)$ gegeben durch die Angabe, daß die Zahlen $N_{f_1} = N_{f_2} = \cdots = N_{f_r} = 1$, die übrigen N_f gleich Null, und gleichzeitig die Zahlen $n_{f_1} = n_{f_2} = \cdots = n_{f_r} = 0$, die übrigen n_f gleich Eins zu setzen sind. Offenbar treten immer nur solche Zahlenpaare $(N_f n_f)$ auf, von denen die eine Zahl gleich Null, die andere Zahl gleich Eins ist. Die Gesamtzahl der Zellen bezeichnen wir mit Z.

Ähnlich wie beim Übergang von der klassischen zur Einstein-Bose-Statistik[1]) hat man beim Übergang zu den neuen Argumenten $N_f n_f$ zu setzen:

$$\alpha\,(f_1 \ldots f_r) = \sqrt{\frac{\prod_{f=1}^{Z} N_f!\; n_f!}{N!\; n!}}\; a\,(N_f n_f). \tag{2}$$

Dabei steht $(N_f n_f)$ für sämtliche Zahlenpaare $(N_1 n_1)$, $(N_2 n_2)$, $\ldots (N_Z n_Z)$ und es ist

$$N = \sum_{f=1}^{Z} N_f = r, \qquad n = \sum_{f=1}^{Z} n_f = Z - r,$$

d. h. gleich der Gesamtzahl der nach rechts bzw. nach links orientierten Spins.

---

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 243, 1927.

Seien nun Δ_f^+ und Δ_f^- Operatoren mit der Eigenschaft, angewandt auf eine Funktion von N_f im Argument aus N_f: $N_f + 1$ bzw. $N_f - 1$ zu machen, d. h. es sei

$$\left.\begin{aligned} \Delta_f^+ a(N_f n_f) &= a(N_f + 1, n_f), \\ \Delta_f^- a(N_f n_f) &= a(N_f - 1, n_f), \end{aligned}\right\} \quad \text{(3)}$$

und entsprechend

$$\left.\begin{aligned} \delta_f^+ a(N_f n_f) &= a(N_f, n_f + 1), \\ \delta_f^- a(N_f n_f) &= a(N_f, n_f - 1). \end{aligned}\right\}$$

Dann läßt sich Gleichung (1) mit Benutzung von (2) in der Form schreiben:

$$\varepsilon \sqrt{\frac{\prod_{f=1}^{Z} N_f!\, n_f!}{N!\, n!}}\, a(N_f n_f) = -\frac{1}{2} \sum_{s \neq t} J_{st} \{N_s n_t (\Delta_s^- \Delta_t^+ \delta_t^- \delta_s^+ - 1) + n_s N_t (\delta_s^- \delta_t^+ \Delta_t^- \Delta_s^+ - 1)\} \sqrt{\frac{\prod_{f=1}^{Z} N_f!\, n_f!}{N!\, n!}}\, a(N_f n_f). \quad \text{(4)}$$

Um sich die Äquivalenz von (4) mit (1) klarzumachen, sei z. B. angenommen, daß ursprünglich, d. h. auf der linken Seite der Gleichung, in der Zelle s ein nach rechts, in der Zelle t ein nach links orientierter Spin sitzen möge; es sei also ursprünglich $N_s = 1$, $n_s = 0$; $N_t = 0$, $n_t = 1$.

Dann bedeutet der Operator $\Delta_s^- \Delta_t^+ \delta_t^- \delta_s^+$ offenbar, daß in der Zelle s ein Rechtsspin weggenommen und ein Linksspin zugefügt und gleichzeitig in der Zelle t ein Linksspin weggenommen und ein Rechtsspin zugefügt werden soll, d. h. Vertauschung zweier entgegengesetzt orientierter Spins, wie es die Slatersche Gleichung (1) verlangt. Der Faktor $N_s n_t$ in (4) sorgt dafür, daß diese Vertauschung nur vorgenommen wird, wenn $N_s = 1$, $n_s = 0$ und $N_t = 0$, $n_t = 1$ und nicht, wenn $N_s = 0$, $n_s = 1$ oder $N_t = 1$, $n_t = 0$. Damit ist der Nebenbedingung in der Summation über $(f_1 \ldots f_r)$ in (1) Rechnung getragen.

Entsprechend besorgt der zweite Summand auf der rechten Seite von (4) die umgekehrte Vertauschung, sofern sie möglich ist. Dadurch, daß man von den Vertauschungsoperatoren noch 1 abzieht, werden die Glieder $-J_{st}\, \alpha(f_1 \ldots f_r)$ in (1) berücksichtigt.

Berücksichtigt man nun die Relationen (3), d. h. die Vertauschungsrelationen

$$\left.\begin{aligned} \Delta_f^+ N_{f'} - N_{f'} \Delta_f^+ &= \delta_{ff'} \Delta_f^+, & \delta_f^+ n_{f'} - n_{f'} \delta_f^+ &= \delta_{ff'} \delta_f^+, \\ \Delta_f^- N_{f'} - N_{f'} \Delta_f^- &= -\delta_{ff'} \Delta_f^-, & \delta_f^- n_{f'} - n_{f'} \delta_f^- &= -\delta_{ff'} \delta_f^- \end{aligned}\right\} \text{[1]} \quad \text{(5)}$$

[1]) $\delta_{ff'}$ ist das bekannte Weierstrasssche Symbol:

$$\delta_{ff'} = \begin{cases} 1, & \text{wenn } f = f' \\ 0, & \text{„ } f \neq f'. \end{cases}$$

und dividiert beide Seiten von (4) durch den links stehenden Wurzelfaktor, so wird daraus

$$\varepsilon a(N_f n_f) = -\tfrac{1}{2}\sum_{s\neq t} J_{st}\{\sqrt{N_s n_t (N_t+1)(n_s+1)}\,\Delta_s^- \Delta_t^+ \delta_t^- \delta_s^+ - N_s n_t + \sqrt{n_s N_t (n_t+1)(N_s+1)}\,\delta_s^- \delta_t^+ \Delta_t^- \Delta_s^+ - n_s N_t\}\, a(N_f n_f).$$

Dies nimmt eine besonders einfache Form an, wenn man statt der N und Δ, bzw. n und δ die neuen kanonisch konjugierten Größen

$$\left.\begin{aligned} \varphi_f &= N_f^{1/2}\Delta_f^- \quad \text{und} \quad \varphi_f^* = \Delta_f^+ N_f^{1/2} \\ \text{bzw.}\qquad \psi_f &= n_f^{1/2}\delta_f^- \quad \text{und} \quad \psi_f^* = \delta_f^+ n_f^{1/2} \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

einführt, mit den aus (5) folgenden Vertauschungsrelationen

$$\varphi_f^*\varphi_{f'} - \varphi_{f'}\varphi_f^* = \delta_{ff'}, \qquad \psi_f^*\psi_{f'} - \psi_{f'}\psi_f^* = \delta_{ff'}. \tag{6'}$$

Man kann auch, wie bei Dirac, l. c., setzen

$$\left.\begin{aligned} \varphi_f &= N_f^{1/2} e^{i\Theta_f}, \qquad \varphi_f^* = e^{-i\Theta_f} N_f^{1/2}, \\ \psi_f &= n_f^{1/2} e^{i\vartheta_f}, \qquad \psi_f^* = e^{-i\vartheta_f} n_f^{1/2}, \end{aligned}\right\} \tag{6''}$$

wobei die Phasen Θ_f und ϑ_f kanonisch konjugiert zu den Größen N_f bzw. n_f sind.

Nun wird aus (4)

$$\varepsilon a(N_f n_f) = \tfrac{1}{2}\sum_{s\neq t} J_{st}(\varphi_s\psi_t - \psi_s\varphi_t)(\varphi_s^*\psi_t^* - \psi_s^*\varphi_t^*)\, a(N_f n_f). \tag{7}$$

Hierbei ist natürlich auf die Reihenfolge der Faktoren zu achten.

Das Slatersche Problem ist also äquivalent der Lösung einer Schrödingergleichung mit der Hamiltonfunktion

$$H = \tfrac{1}{2}\sum_{s\neq 1} J_{st}(\varphi_s\psi_t - \psi_s\varphi_t)(\varphi_s^*\psi_t^* - \psi_s^*\varphi_t^*). \tag{8}$$

An Stelle der Differenzengleichung (7), d. h.

$$\varepsilon a(N_f n_f) = \tfrac{1}{2}\sum_{s\neq t} J_{st}(\sqrt{N_s n_t}\,\Delta_s^-\delta_t^- - \sqrt{n_s N_t}\,\delta_s^-\Delta_t^-)(\Delta_s^+\delta_t^+\sqrt{N_s n_t} - \delta_s^+\Delta_t^+\sqrt{n_s N_t})\, a(N_f n_f), \tag{7'}$$

kann man auch eine Differentialgleichung erhalten, wenn man setzt

$$\left.\begin{aligned} \varphi_f &= x_f, \qquad \varphi_f^* = \frac{\partial}{\partial x_f}, \\ \psi_f &= y_f, \qquad \psi_f^* = \frac{\partial}{\partial y_f}, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

wodurch natürlich die Vertauschungsrelationen (6') auch erfüllt sind. Man erhält dann

$$\varepsilon F(x_f y_f) = \frac{1}{2} \sum_{s \neq t} J_{st} (x_s y_t - y_s x_t) \left(\frac{\partial^2}{\partial x_s \partial y_t} - \frac{\partial^2}{\partial y_s \partial x_t} \right) F(x_f y_f). \quad (10)$$

Man überzeugt sich auch leicht, daß F nichts anderes ist, als die erzeugende Funktion der Koeffizienten $a(N_f n_f) = \alpha(f_1 \ldots f_r)$, d. h. daß

$$F(x_f y_f) = \sum_{n_f, N_f} a(N_f n_f) \prod_{f=1}^{Z} x_f^{N_f} y_f^{n_f} \quad (10')$$

st, und daß man auf diese Weise aus der Gleichung (10) wieder die ursprünglich Slatersche Gleichung (1) zurückgewinnt.

§ 2. Drehinvarianz der Hamiltonfunktion und die Bewegungsintegrale. Die auf der Paulischen Theorie des Spinelektrons fußende Slatersche Methode zeichnet in derselben Weise scheinbar ein Koordinatensystem aus wie die erstere, indem sie die Spinorientierung in bezug auf eine bestimmte Achse (in unserer Sprechweise: „nach rechts") nimmt. Selbstverständlich muß ihre tatsächliche Unabhängigkeit vom Koordinatensystem ebenso folgen wie die der Paulischen Theorie, doch ist das in der ursprünglichen Slaterschen Form (1) nicht ohne weiteres zu sehen. Dagegen folgt es unmittelbar aus der Invarianz unserer Hamiltonfunktion (8) gegen Drehung.

Die in ihr auftretenden Größen φ und ψ spielen nämlich genau dieselbe Rolle, wie die Paulischen Funktionen ψ_α und ψ_β, die sich auf die beiden möglichen Einstellungen des Spins beziehen. Diese transformieren sich bei einer Drehung des Koordinatensystems gemäß den Formeln[1])

$$\left.\begin{aligned} \psi'_\alpha &= \alpha \psi_\alpha + \beta \psi_\beta, \\ \psi'_\beta &= \gamma \psi_\alpha + \delta \psi_\beta, \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

wo

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\frac{\vartheta}{2} e^{i\frac{\Phi+\Psi}{2}}, & i \sin\frac{\vartheta}{2} e^{-i\frac{\Phi-\Psi}{2}}, \\ i \sin\frac{\vartheta}{2} e^{i\frac{\Phi-\Psi}{2}}, & \cos\frac{\vartheta}{2} e^{-i\frac{\Phi+\Psi}{2}} \end{pmatrix}$$

die Cayley-Kleinsche unimodulare Matrix mit den Eulerschen Drehwinkeln Φ, Ψ, ϑ bedeutet. Setzt man nun entsprechend

$$\left.\begin{aligned} \varphi'_f &= \alpha \varphi_f + \beta \psi_f, & \varphi'^*_f &= \alpha^* \varphi^*_f + \beta^* \psi^*_f, \\ \psi'_f &= \gamma \varphi_f + \delta \psi_f, & \psi'^*_f &= \gamma^* \varphi^*_f + \delta^* \psi^*_f, \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

wo $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*, \delta^*$ die konjugiert Komplexen von $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ bedeuten, so sind die Größen φ', φ'^* und ψ', ψ'^* wieder kanonisch konjugiert, d. h. es gelten

[1]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **43**, 601, 1927.

für sie dieselben Vertauschungsregeln (6′), wie für die φ, φ^* und ψ, ψ^*. Ferner ist aber die Hamiltonfunktion (8) invariant gegenüber der Transformation (12), denn es ist

$$\begin{aligned}\varphi_s'\psi_l' - \psi_s'\varphi_l' &= (\alpha\varphi_s + \beta\psi_s)(\gamma\varphi_l + \delta\psi_l) - (\gamma\varphi_s + \delta\psi_s)(\alpha\varphi_l + \beta\psi_l)\\ &= (\alpha\delta - \beta\gamma)(\varphi_s\psi_l - \psi_s\varphi_l) = \varphi_s\psi_l - \psi_s\varphi_l\end{aligned}$$

und ebenso

$$\varphi_s'^*\psi_l'^* - \psi_s'^*\varphi_l'^* = \varphi_s^*\psi_l^* - \psi_s^*\varphi_l^*.$$

Aus dieser Invarianz der Hamiltonfunktion schließt man nun unmittelbar in der bekannten Weise durch infinitesimale Drehungen um die drei Achsen, daß die drei Größen

$$\left.\begin{aligned}\frac{h}{2\pi}\frac{1}{2}\sum_{s=1}^{Z}(\varphi_s\varphi_s^* - \psi_s\psi_s^*) &= m_z,\\ \frac{h}{2\pi}\frac{1}{2}\sum_{s=1}^{Z}(\varphi_s\psi_s^* + \psi_s\varphi_s^*) &= m_x,\\ \frac{h}{2\pi}\frac{1}{2i}\sum_{s=1}^{Z}(\varphi_s\psi_s^* - \psi_s\varphi_s^*) &= m_y,\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

d. h. die Komponenten des Spindrehimpulses Integrale der Bewegung, d. h. vertauschbar mit H sind.

Man hat hierbei nur zu bedenken, daß z. B. bei einer infinitesimalen Drehung um die x-Achse um den Winkel ε ($\Phi = \Psi = 0$, $\vartheta = \varepsilon$) die Größen φ und ψ die Variationen

$$\delta\varphi = i\frac{\varepsilon}{2}\psi, \qquad \delta\psi = i\frac{\varepsilon}{2}\varphi$$

erfahren und irgendeine Funktion f von ihnen die Variation

$$\delta f = \varepsilon\frac{\partial f}{\partial\vartheta} = \sum_{s=1}^{Z}\left(i\frac{\varepsilon}{2}\psi_s\frac{\partial}{\partial\varphi_s} + i\frac{\varepsilon}{2}\varphi_s\frac{\partial}{\partial\psi_s}\right)f$$

oder wegen (9)

$$\varepsilon\frac{\partial f}{\partial\vartheta} = \sum_{s=1}^{Z} i\frac{\varepsilon}{2}(\psi_s\varphi_s^* + \varphi_s\psi_s^*)\,f.$$

Ist nun speziell $f \equiv H$ und mithin drehinvariant, so läßt die Ausübung des Operators

$$m_x = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial\vartheta} = \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}\sum_{s=1}^{Z}(\psi_s q_s^* + \varphi_s\psi_s^*)$$

von links her den Operator H unverändert, d. h. es gilt

$$m_x H - H m_x = 0.$$

Entsprechend folgt die Vertauschbarkeit von m_y und m_z mit H mittels der infinitesimalen Drehungen um die y- und z-Achse:

$$\Psi = -\Phi = \frac{\pi}{2}, \quad \vartheta = \varepsilon \quad \text{bzw.} \quad \vartheta = \Phi = 0, \quad \Psi = \varepsilon.$$

Ebenso wie die Komponenten (13) des Gesamtspindrehimpulses lassen sich auch die Spindrehimpulse der einzelnen Zellen s

$$m_x^s = \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}\sigma_x^s = \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}(\varphi_s\varphi_s^* - \psi_s\psi_s^*),$$

$$m_x^s = \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}\sigma_x^s = \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}(\varphi_s\psi_s^* + \psi_s\varphi_s^*),$$

$$m_y^s = \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}\sigma_y^s = \frac{1}{2i}\frac{h}{2\pi}(\varphi_s\psi_s^* - \psi_s\varphi_s^*)$$

definieren. Mit ihrer Benutzung wird aus (8)

$$H = \tfrac{1}{4}\sum_{s\neq t} J_{st}[(\varphi_s\varphi_s^* + \psi_s\psi_s^*)(\varphi_t\varphi_t^* + \psi_t\psi_t^*) - (\sigma^s\sigma^t)]$$
$$= \tfrac{1}{4}\sum_{s\neq t} J_{st}[1 - (\sigma^s\sigma^t)],$$

wo σ den Vektor mit den Komponenten $(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ bedeutet, da $\varphi_s\varphi_s^* + \psi_s\psi_s^*$, die Gesamtzahl der Spins in der Zelle s gleich Eins zu setzen ist. In dieser Form ist die Hamiltonfunktion des Austausches bereits früher von Dirac[1]) durch Untersuchung der dynamischen Eigenschaften der Permutationsoperatoren aufgestellt worden. Wir bevorzugen jedoch im folgenden die direkt an die anschauliche Slatersche Methode anknüpfende „Spinor"-Schreibweise (8) gegenüber der Diracschen mittels der Drehimpulsvektoren.

Wir berechnen noch mit Hilfe von (13) den Operator

$$s^2 = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2.$$

Da

$$Z = \sum_s (\varphi_s\varphi_s^* + \psi_s\psi_s^*)$$

gleich der Gesamtzahl der vorhandenen Spins oder Zellen ist, gilt

$$\left(\frac{4\pi s}{h}\right)^2 - Z^2 = \sum_{st}(\varphi_s\varphi_s^* - \psi_s\psi_s^*)(\varphi_t\varphi_t^* - \psi_t\psi_t^*) + (\varphi_s\psi_s^* + \psi_s\varphi_s^*)(\varphi_t\psi_t^* + \psi_t\varphi_t^*)$$
$$- (\varphi_s\psi_s^* - \psi_s\varphi_s^*)(\varphi_t\psi_t^* - \psi_t\varphi_t^*) - (\varphi_s\varphi_s^* + \psi_s\psi_s^*)(\varphi_t\varphi_t^* + \psi_t\psi_t^*)$$
$$= 2\sum_{s\neq t}(\varphi_s\psi_s^*\psi_t\varphi_t^* + \psi_s\varphi_s^*\varphi_t\psi_t^*) - (\varphi_s\varphi_s^*\psi_t\psi_t^* + \psi_s\psi_s^*\varphi_t\varphi_t^*)$$
$$+ 2\sum_s(\varphi_s\psi_s^*\psi_s\varphi_s^* + \psi_s\varphi_s^*\varphi_s\psi_s^*) - (\varphi_s\varphi_s^*\psi_s\psi_s^* + \psi_s\psi_s^*\varphi_s\varphi_s^*)$$
$$= -2\sum_{s\neq t}(\varphi_s\psi_t - \psi_s\varphi_t)(\varphi_s^*\psi_t^* - \psi_s^*\varphi_t^*) + 2\sum_s(\varphi_s\varphi_s^* + \psi_s\psi_s^*).$$

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 714, 1929.

das letztere wegen (6). Oder

$$\frac{Z}{2}\left(\frac{Z}{2}+1\right)-\left(\frac{2\pi s}{h}\right)^2=\frac{1}{2}\sum_{s\neq t}(\varphi_s\psi_t-\psi_s\varphi_t)(\varphi_s^*\psi_t^*-\psi_s^*\varphi_t^*). \quad (13')$$

Der rechtsstehende Ausdruck stimmt genau mit der Hamiltonfunktion (8) überein, wenn man dort sämtliche Austauschintegrale $J_{st}=1$ setzt. In diesem Falle ist der Schwerpunkt aller zum Termsystem s gehörigen Energien offenbar

$$\bar{\varepsilon}_s=\frac{Z}{2}\left(\frac{Z}{2}+1\right)-s(s+1),$$

da $(2\pi s/h)^2$ die Eigenwerte $s(s+1)$ hat. Andererseits muß allgemein der Energieschwerpunkt, da er linear und symmetrisch in den Austauschintegralen sein muß, proportional ihrer Summe $\sum_{st}J_{st}$ sein. Also muß der zum Termsystem s gehörige Schwerpunkt gegeben sein durch

$$\bar{\varepsilon}_s=\bar{\varepsilon}_s\cdot\frac{\sum_{s\neq t}J_{st}}{Z(Z-1)}=\frac{Z(Z+2)-4s(s+1)}{2Z(Z-1)}\,\frac{1}{2}\sum_{s\neq t}J_{st}.$$

Dies ist bis auf die von Anfang an weggelassene additive Konstante

$$-\frac{1}{2}\sum_{s\neq t}J_{st}$$

die bereits mehrfach auf anderem Wege hergeleitete Heitlersche Schwerpunktsformel.

Aus dem Bestehen der Integrale (13) folgt sofort, in welcher Beziehung diejenigen Lösungen der Slaterschen Gleichungen stehen, die „durch Drehung" auseinander hervorgehen, d. h. die zu demselben Energiewert und demselben Termsystem, aber zu verschiedenen magnetischen Spinquantenzahlen gehören.

Wenden wir nämlich in Gleichung (10) auf beiden Seiten von links her den Operator

$$\sum_t\varphi_t\psi_t^*=\sum_t x_t\frac{\partial}{\partial y_t}$$

an, so folgt, da er auch mit H vertauschbar ist, daß, falls $F(x_t y_t)$ eine Lösung von (10) ist,

$$\sum_t x_t\frac{\partial}{\partial y_t}F(x_t y_t) \quad (14)$$

entweder verschwinden oder auch eine Lösung sein muß.

Ist nun $F(x_f y_f)$ erzeugende Funktion einer Lösung der Slaterschen Gleichung, so darf sie in jedem Summanden von (10′) $x_f^{N_f} y_f^{n_f}$ nur in der Form $x_f^1 y_f^0$ oder $x_f^0 y_f^1$ enthalten, und es muß, falls sie zur Zahl r der nach rechts orientierten Spins gehört,

$$\sum_f N_f = r, \qquad \sum_f n_f = Z - r$$

sein. Die Ausübung von $\sum_f x_f \frac{\partial}{\partial y_f}$ erzeugt nun aus einem Glied der Summe (10) die Summe aller derer, die durch Ersetzen eines y durch ein x, d. h. durch Ersetzen eines Linksspins durch einen Rechtsspin entstehen. Die so entstehende, zu $r-1$ gehörige Lösung lautet also:

$$\alpha\,(f_1 \dots f_{r-1}) = \sum_{f_r}{}' \alpha\,(f_1 \dots f_{r-1}, f_r),$$

wobei in Σ' über alle $f_r \neq f_1 \dots f_{r-1}$ zu summieren ist.

Gehört die Lösung $\alpha(f_1 \dots f_{r-1}, f_r)$ zum Termsystem

$$s = \frac{Z}{2} - r, \qquad \left(r \leqq \frac{Z}{2}\right),$$

so muß (14) natürlich verschwinden, da eine solche Lösung keinen Beitrag zu den Lösungen mit größerem Wert von m, der magnetischen Quantenzahl, d. h. kleinerem Wert von r, liefern kann.

Die Bedingung, daß, falls $F(x_f y_f)$ zum Termsystem $s = Z/2 - r$ gehört,

$$\sum_f x_f \frac{\partial}{\partial y_f} F\,(x_f y_f) = 0$$

sein muß, besagt, daß dann F irgendeine Funktion der y_f sowie der Größen

$$\frac{x_f}{y_f} - \frac{x_{f'}}{y_{f'}}$$

sein muß.

Solche Lösungen, die in den x vom Grade r, in den y vom Grade $Z - r$ sind, erhält man z. B., wenn man im Produkt $\prod_f y_f$ r verschiedene Paare $y_s y_t$ durch $x_s y_t - x_t y_s$ ersetzt. Die Reduktion nach Termsystemen ist geleistet, sobald es gelingt, aus den so erhaltenen Lösungen so viele linear unabhängige zu bilden, als das betreffende Termsystem Terme enthält; dies kann freilich praktisch sehr mühsam sein.

Man kann im Sinne von Weyl (Göttinger Ber., l. c.) den Ausdruck $x_s y_t - x_t y_s$ als das mathematische Symbol des „homöopolaren Valenzstriches" zwischen den Zellen s und t interpretieren, da es in der Tat auf die

Antiparallelstellung der Spins in den Zellen s und t, d. h. nach der Hypothese von Heitler und London, auf eine abgesättigte homöopolare Valenz hinweist.

Neben den oben diskutierten Integralen, die aus der Drehinvarianz der Hamiltonfunktion folgen, besitzt diese noch Z wichtige Integrale, die besagen, daß die Zahl der Spins in einer Zelle konstant ist. Soll die hier geschilderte Methode sinnvoll sein, so ist das auch unbedingt zu fordern, da man von dieser Zahl $N_f + n_f$ nicht nur weiß, daß sie konstant, sondern sogar, daß sie immer gleich Eins ist.

Daß $N_f + n_f$, d. h. nach (6)

$$\varphi_f \varphi_f^* + \psi_f \psi_f^* \tag{15}$$

tatsächlich ein Integral ist, sieht man sofort, wenn man bedenkt, daß die Hamiltonfunktion (8) nicht nur invariant gegenüber der Cayley-Kleinschen Transformation (11) *sämtlicher* φ und ψ mit derselben Matrix

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix},$$

sondern außerdem noch invariant ist gegenüber der Transformation

$$\varphi_f' = e^{i\tau_f} \varphi_f, \qquad \varphi_f'^* = e^{-i\tau_f} \varphi_f^*,$$
$$\psi_f' = e^{i\tau_f} \psi_f, \qquad \psi_f'^* = e^{-i\tau_f} \psi_f^*$$

mit unabhängigen τ_f für jedes beliebige f. Die Invarianz gegenüber einer derartigen infinitesimalen Transformation

$$\delta \varphi = i\varepsilon \varphi, \qquad \delta \psi = i\varepsilon \psi$$

liefert dann nämlich das Bestehen der Integrale (15). Von ihrer Vertauschbarkeit mit H kann man sich übrigens sofort auch direkt überzeugen.

Wir möchten noch zeigen, wie aus der Form der Hamiltonfunktion (8) sofort der früher von Teller[1]) bewiesene und für die Theorie des Ferromagnetismus wichtige Satz folgt, daß, falls alle Austauschintegrale positiv sind, auch sämtliche Eigenwerte der Slaterschen Gleichung positiv sind und daß mithin der stets vorkommende Eigenwert $\varepsilon = 0$ der tiefste ist.

Dies folgt nämlich unmittelbar aus der Tatsache, daß nach (6″) die Größen φ, φ^* und ψ, ψ^* als Paare konjugiert Komplexer aufgefaßt werden können. In (8) stehen dann lauter positive Glieder, da $\varphi_s \psi_t - \psi_s \varphi_t$

[1]) E. Teller, ZS. f. Phys. **62**, 102, 1930.

und $\varphi_s^* \psi_t^* - \psi_s^* \varphi_t^*$ natürlich auch konjugiert komplex sind, d. h. die ganze Hamiltonfunktion und damit die Energie ist positiv[1]).

§ 3. Über die Zustandssumme und ihren Zusammenhang mit den Bewegungsgleichungen. Für das Problem des Ferromagnetismus sind nicht so sehr die einzelnen Eigenwerte und Eigenlösungen der Slaterschen Gleichung (1) von Bedeutung, als vielmehr die Zustandssumme

$$S = \sum_\varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{kT}},$$

oder, wie wir später bei der Diskussion der Frage nach der Remanenz sehen werden, etwa die Wahrscheinlichkeit gewisser Verteilungen der Spins im Kristall im thermischen Gleichgewicht, die ebensowenig wie S in direktem Zusammenhang mit den *einzelnen* stationären Zuständen steht.

Wir wollen hier zeigen, daß man in der Tat zur Beantwortung mancher Fragen die Kenntnis der stationären Zustände prinzipiell nicht benötigt; z. B. kann man auch ohne sie sehen, inwiefern die mehrfach geäußerte Vermutung berechtigt ist, daß man für das Problem des Ferromagnetismus einfach, ähnlich wie in den von Ising[2]) früher für die lineare Kette gemachten Rechnungen, die klassische Statistik anwenden darf, indem man als Wechselwirkungsenergie zweier benachbarter antiparalleler Spins das Austauschintegral annimmt.

Für das zunächst Folgende ist die spezielle Form (8) der Hamiltonfunktion nicht wesentlich. Wir wollen daher zunächst ein allgemeines System betrachten und erst später wieder auf unser spezielles Problem zurückkommen.

---

[1]) Etwas ausführlicher folgt dies, wenn man die Gleichung (7′) von links mit $\bar{a}(N_f n_f)$ multipliziert und über die Werte 0 und 1 der Zahlen N_f und n_f summiert. Wegen der Normierung der a folgt zunächst

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \sum_{s \neq t} J_{st} \sum \begin{pmatrix} N_f = 0,\ n_f = 1 \\ N_f = 1,\ n_f = 0 \end{pmatrix} \bar{a}(N_f n_f) \left(\sqrt{N_s n_t}\, \Delta_s^- \delta_t^- \right.$$
$$\left. - \sqrt{n_s N_t}\, \delta_s^- \Delta_t^-\right)\left(\Delta_s^+ \delta_t^+ \sqrt{N_s n_t} - \delta_s^+ \Delta_t^+ \sqrt{n_s N_t}\right) a(N_f n_f),$$

und durch „partielle Summation", wenn man bedenkt, daß die $a(N_f n_f)$ nur für die in der Summe auftretenden Zahlensysteme der N_f und n_f von Null verschieden sind,

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \sum_{s \neq t} J_{st} \sum \begin{pmatrix} N_f = 0,\ n_f = 1 \\ N_f = 1,\ n_f = 0 \end{pmatrix} \left| \Delta_s^+ \delta_t^+ \sqrt{N_s n_t}\, a(N_f n_f) - \delta_s^+ \Delta_t^+ a(N_f n_f) \right|^2 \geqq 0.$$

[2]) E. Ising, ZS. f. Phys. **31**, 253, 1925.

Es sei also ein beliebiges mechanisches System gegeben, definiert durch seine Hamiltonfunktion

$$H = H(pq)$$

als Funktion irgendwelcher Koordinaten q und ihrer zugehörigen Impulse p[1]).

Wir wollen zunächst die Zustandssumme

$$S = \sum_E e^{-\frac{E}{kT}}$$

statt als Summe über die einzelnen Energiewerte E der stationären Zustände in einer Form schreiben, die der in der klassischen Theorie auftretenden Gibbsschen Form als Integral über den Phasenraum analog ist.

Offenbar gilt

$$S = \sum_E \int \overline{\psi(E,q)}\, e^{-\frac{H}{kT}}\, \psi(E,q)\, dq, \tag{16}$$

wo H der Hamiltonsche Operator ist, der auf die Koordinaten q wirkt, und wo $\psi(E,q)$ die Transformationsfunktion von den Koordinaten auf die Energie bedeutet, die der Schrödingergleichung

$$E\,\psi(E,q) = H\,\psi(E,q) \tag{17}$$

genügt. Zum Beweis von (16) hat man nur den Operator $e^{-\frac{H}{kT}}$ in der Form zu schreiben:

$$e^{-\frac{H}{kT}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(-\frac{H}{kT}\right)^n$$

und zu bedenken, daß aus (17) durch $n-1$-fache Anwendung von H von links her folgt

$$E^n\,\psi(E,q) = H^n\,\psi(E,q).$$

Von den Transformationsfunktionen $\psi(E,q)$ gehen wir nun zu den Transformationsfunktionen

$$\psi(pq) = e^{\frac{2\pi i}{h}pq} \tag{18}$$

vom Impuls auf die Koordinate über, die mit den $\psi(E,q)$ in der bekannten Relation stehen

$$\psi(E,q) = \int \psi(E,p)\,\psi(pq)\,dp. \tag{19}$$

---

[1]) p und q mögen im folgenden Vektoren sein, deren Komponenten die sämtlichen Impulse bzw. Koordinaten des Systems sind; pq sei ihr skalares Produkt. dp und dq steht für ein ganzes Volumenelement im Impuls- bzw. Koordinatenraum.

Setzen wir (18) in (16) ein, so folgt

$$S = \int \sum_E \overline{\psi(E, p')}\ \overline{\psi(p' q)}\, e^{-\frac{H}{kT}}\, \psi(E, p)\ \psi(p q)\, dp\, dp'\, dq.$$

Der Hamiltonsche Operator und mithin auch der Operator $e^{-\frac{H}{kT}}$ wirkt nun nur auf die Koordinaten q, ist also mit $\psi(E, p)$ vertauschbar, d. h. es gilt

$$S = \int \sum_E \overline{\psi(E, p')}\ \psi(E, p)\ \psi(p', q)\, e^{-\frac{H}{kT}}\, \psi(p, q)\, dp\, dp'\, dq. \qquad (20)$$

Nun gilt für $\psi(E, p)$, die Transformationsfunktion vom Impuls auf die Energie, die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_E \overline{\psi(E, p')}\ \psi(E p) = \delta(p - p'),$$

wo $\delta(p)$ die Diracsche δ-Funktion bedeutet. Also wird aus (20) einfach

$$S = \int \overline{\psi(p, q)}\, e^{-\frac{H}{kT}}\, \psi(p, q)\, dp\, dq, \qquad (21)$$

was sofort in die klassische Gibbssche Form

$$S = \int e^{-\frac{H(p, q)}{kT}}\, dp\, dq$$

übergeht, sofern die Größen p und q als vertauschbar angenommen werden.

Natürlich ist es im allgemeinen nicht einfach, die Wirkung des Operators $e^{-\frac{H}{kT}}$ auf die Funktion $\psi(p, q)$, d. h. die Funktion

$$F\left(p, q, -\frac{1}{kT}\right) = e^{-\frac{H}{kT}}\, \psi(p, q) \qquad (22)$$

zu berechnen. Indessen läßt sich zeigen, daß ihre Bestimmung gleichbedeutend ist mit der Auffindung einer bestimmten Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung.

Sei nämlich zur Abkürzung

$$\lambda = -\frac{1}{kT},$$

so folgt aus (22)

$$\frac{dF(p, q, \lambda)}{d\lambda} = HF(p, q, \lambda). \qquad (23)$$

Diese Gleichung ist zu lösen mit der „Anfangsbedingung", daß für $\lambda = 0$, d. h. für unendlich hohe Temperatur

$$F(p, q) = \psi(p, q),$$

d. h. die in (18) gegebene ebene Welle ist.

Die zeitabhängige Schrödingergleichung lautet

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{dF}{dt} = HF, \tag{24}$$

d. h. man hat in (23) nur

$$\lambda = -\frac{1}{kT} \quad \text{durch} \quad \frac{2\pi i t}{h}$$

zu ersetzen, um das Problem der Bestimmung von F abzubilden auf das Problem, die zeitliche Veränderung einer Wellenfunktion zu untersuchen, die zur Zeit $t = 0$ die Form (18) hat.

Nun folgt aus der allgemeinen Transformationstheorie, daß eine Wellenfunktion, die zur Zeit $t = 0$ die Form $\psi(q_0)$ hat, zur Zeit t gegeben ist durch

$$\psi(q, t) = \int S(q, q_0, t)\, \psi(q_0)\, dq_0. \tag{25}$$

Dabei genügt die Transformationsfunktion $S(q, q_0, t)$, die von den Koordinaten q_0 zur Zeit $t = 0$ auf die Koordinaten q zur Zeit t transformiert, nicht nur der zeitabhängigen Schrödingergleichung, sondern jeder Gleichung, die man erhält, wenn man klassisch irgendeine Funktion f der p und q zur Zeit t durch die Zeit und die Werte p_0 und q_0 der Koordinaten und Impulse zur Zeit $t = 0$ ausdrückt und die Gleichung

$$f(p, q) = f[p(p_0, q_0, t),\ q(p_0, q_0, t)] = \Phi(p_0, q_0, t)$$

als Operatorgleichung auf die Transformationsfunktion $S(q, q_0, t)$ anwendet in der Form

$$\{f(p, q) - \Phi(p_0, q_0, t)\}\, S(q, q_0, t) = 0.$$

Kennard[1]) hat die Funktion $S(q, q_0, t)$ für verschiedene einfache Beispiele berechnet.

Entsprechend (25) gilt nun natürlich

$$e^{\lambda H}\psi(p, q) = F(p, q, \lambda) = \int S(q, q_0, \lambda)\, \psi(p, q_0)\, dq_0, \tag{26}$$

wobei $S(q, q_0, \lambda)$ aus der Kennardschen Transformationsfunktion dadurch hervorgeht, daß man t durch $-\frac{h}{2\pi i k T}$ ersetzt.

Setzt man (26) in (21) ein, so folgt

$$S = \int \overline{\psi(p, q)}\, S(q, q_0, \lambda)\, \psi(p, q_0)\, dp\, dq\, dq_0 = \int S(p, p, \lambda)\, dp = \int S(q, q, \lambda)\, dq. \tag{27}$$

Dabei ist $S(p, p_0, t)$ analog dem oben besprochenen $S(q, q_0, t)$ die Transformationsfunktion, die von den Impulsen zur Zeit $t = 0$ auf die Impulse zur Zeit t transformiert.

[1]) E. H. Kennard, ZS. f. Phys. **44**, 326, 1927.

Offenbar ist $S(p, p, \lambda)$ die relative Wahrscheinlichkeit, die Impulse bei der Temperatur

$$T = -\frac{1}{k\lambda}$$

im Intervall dp anzutreffen. Entsprechend ist $S(q, q, \lambda)$ die relative Wahrscheinlichkeit im Koordinatenraum.

Wir erhalten also das Resultat: Die relative Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Konfiguration q eines Systems wird gegeben durch die Kennardsche Transformationsfunktion, wenn man in ihr $q = q_0$ und statt der Zeit den Ausdruck $-\frac{h}{2\pi i k T}$ setzt[1]).

Wenden wir nun unser Resultat auf das Austauschproblem mit der Hamiltonfunktion (8) an. Wir haben in § 1 gesehen, daß sich die Hamiltonfunktion durch die Phasen $\Theta_\varrho, \vartheta_\varrho$ als Koordinaten und die Zahlen der nach links bzw. nach rechts orientierten Spins N_ϱ und n_ϱ als zugehörige kanonisch konjugierte Impulse ausdrücken läßt. Nach (8) und (6″) ist nämlich

$$H = \tfrac{1}{2}\sum_{s \neq t} J_{st}\left[\sqrt{N_s n_t}\, e^{i(\Theta_s + \vartheta_t)} - \sqrt{n_s N_t}\, e^{i(\vartheta_s + \Theta_t)}\right]\left[e^{-i(\Theta_s + \vartheta_t)}\sqrt{N_s n_t} - e^{-i(\vartheta_s + \Theta_t)}\sqrt{n_s N_t}\right]. \tag{28}$$

---

[1]) Als eine kleine Anwendung unseres Resultates wollen wir hier das einfachste Beispiel des harmonischen Oszillators wählen. Kennard hat für ihn die Transformationsfunktion $S(x, x_0, t)$ berechnet. Sie lautet (vgl. Kennard, l. c.):

$$S(x, x_0, t) = \text{const}\; e^{-\frac{\omega m}{2\hbar/2\pi i}\left[(x^2 + x_0^2)\operatorname{cotg}\omega t - \frac{2 x x_0}{\sin \omega t}\right]}.$$

Dabei ist $\omega = 2\pi\nu$ und ν die klassische Eigenfrequenz des Oszillators.

Nach dem Obigen erhält man also für die Wahrscheinlichkeit $W(x, T)$, im thermischen Gleichgewicht einen Oszillator im Intervall zwischen x und $x + dx$ zu finden:

$$W(x, T) = S(x, x, \lambda)\, dx = \text{const}\; e^{-\frac{4\pi^2 \nu m}{h} x^2 \left(\coth \frac{h\nu}{kT} - \frac{1}{\operatorname{sh}\frac{h\nu}{kT}}\right)} dx$$

oder

$$W(x, T) = \sqrt{\frac{4\pi\nu m}{h} \operatorname{th}\frac{h\nu}{2kT}} \cdot e^{-\frac{4\pi^2 \nu m}{h} x^2 \operatorname{th}\frac{h\nu}{2kT}}\, dx.$$

Der Normierungsfaktor const ist hier so bestimmt, daß $\int_{-\infty}^{+\infty} W(x)dx = 1$ wird.

D. h. die Ortswahrscheinlichkeit eines Oszillators ist immer durch eine Gaußsche Fehlerkurve gegeben, deren Breite aber mit abnehmender Temperatur nicht, wie in der klassischen Theorie, unbegrenzt abnimmt, sondern sich einem endlichen Grenzwert nähert.

Um nun die Wahrscheinlichkeit zu bestimmen, gewisse Werte der Impulse, d. h. der Zahlen N, n anzutreffen, haben wir die Kennardsche Transformationsfunktion

$$S(p, p_0, t) = S(Nn, N_0 n_0, t)$$

zu betrachten. Sie genügt der Schrödingergleichung

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{dS}{dt} = HS$$

mit der Hamiltonfunktion (28) und der Anfangsbedingung, daß für $t = 0$ $S(Nn, N_0 n_0, 0)$ gleich Eins ist, wenn sämtliche N, n gleich den Zahlen N_0, n_0 sind, daß sie hingegen Null ist für alle anderen Werte der N, n.

Wir fragen nun nach dem Wert von $S(Nn, N_0 n_0, t)$ nach einer sehr kurzen Zeit t. Dann wird immer noch nur die Größe $S(N_0 n_0, N_0 n_0, t)$ merklich von Null verschieden sein, alle anderen Werte der Funktion $S(Nn, N_0 n_0, t)$ aber werden noch sehr klein sein. D. h. aber, daß wir in (28) alle Glieder, in denen die Phasen Θ, ϑ explizit auftreten, vernachlässigen dürfen und nur die sie nicht enthaltenden Diagonalglieder zu berücksichtigen brauchen. D. h., die Schrödingergleichung, der S zu genügen hat, lautet für sehr kurze Zeiten angenähert:

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{dS}{dt} = \frac{1}{2}\sum_{s \neq t} J_{st}\,(N_s n_t + n_s N_t)\,S. \tag{29}$$

Also ist für sehr kurze Zeiten

$$S\,(N_0 n_0, N_0 n_0, t) = e^{\frac{2\pi i t}{h}\cdot\frac{1}{2}\sum_{s \neq t} J_{st}(N_{s0} n_{t0} + n_{s0} N_{t0})} \tag{30}$$

Setzt man nun in (30) statt $2\pi it/h$: $-1/kT$, so gibt nach dem Obigen

$$W\,(N_0 n_0, T) = S\left(N_0 n_0, N_0 n_0, -\frac{h}{2\pi i k T}\right)$$
$$= e^{-\frac{1}{kT}\frac{1}{2}\sum_{s \neq t} J_{st}(N_{s0} n_{t0} + n_{s0} N_{t0})}$$

direkt die Wahrscheinlichkeit an, die Werte $N_0 n_0$ der Zahlen N, n anzutreffen. Dies ist aber genau das Resultat, das man klassisch erwarten würde, wenn man zwischen je zwei entgegengesetzt orientierten Spins in den Zellen s und t die Wechselwirkungsenergie J_{st}, zwischen gleichorientierten die Wechselwirkungsenergie Null annimmt.

Angewandt auf das Problem des Ferromagnetismus, wo das Austauschintegral zwischen je zwei benachbarten Atomen gleich J, alle anderen

Austauschintegrale gleich Null angenommen werden dürfen, lautet also unser Resultat:

Für sehr hohe Temperaturen ($kT \gg J$), was dem Umstand entspricht, daß (30) nur für sehr kurze Zeiten eine angenäherte Lösung der Schrödingergleichung ist, wird die Wahrscheinlichkeit, eine gewisse Verteilung der Spins im Kristall anzutreffen, gegeben sein durch

$$e^{-\frac{J}{kT}\nu},$$

wo ν die Anzahl der benachbarten, entgegengesetzt orientierten Spins in der betreffenden Verteilung bedeutet.

Man sieht also, daß der klassische Ansatz für die Wechselwirkung streng genommen nur für sehr hohe Temperaturen berechtigt ist, dann aber sicher eine viel bessere Annäherung an die Wirklichkeit bedeutet, als das von Heisenberg angenommene Zusammenfallen aller Energiewerte eines Termsystems mit ihrem Schwerpunkt oder ihre Gaußsche Verteilung.

Leider scheinen bisher alle Versuche, selbst mit dieser Annäherung die Zustandssumme zu berechnen, bis auf den einfachsten Fall der linearen Kette gescheitert zu sein.

§ 4. Die klassischen Bewegungsgleichungen als Differentialgleichungen für die Spindichte. Wir hatten früher[1]) gezeigt, daß man eine angenäherte Lösung der Slaterschen Gleichung für den Fall erhalten kann, daß nur sehr wenige Spin einer bestimmten Orientierung vorhanden sind. Wenn man nämlich von den in diesem Falle relativ seltenen Situationen absieht, wo sich zwei solche Spins an benachbarten Atomen befinden, kann man die Gleichung so interpretieren, daß sich die Spins in Form ebener Wellen unabhängig voneinander durch das Gitter bewegen. Mit wachsender Anzahl wird aber die gegenseitige Störung der Spins immer wichtiger, und man wird daher nach einem Verfahren suchen, das ihre „Wechselwirkung" wenigstens qualitativ zu erfassen gestattet[2]).

Ein solches bietet sich, wenn man an die analoge Situation bei den Atomen mit vielen Elektronen denkt, wo ebenfalls eine exakte Erfassung ihrer Wechselwirkung praktisch unmöglich ist. Bekanntlich liefert dort die Hartreesche oder Thomas-Fermische Methode schon sehr brauch-

[1]) F. Bloch, l. c.

[2]) Unter „Wechselwirkung" ist hier natürlich nicht etwa die magnetische Wechselwirkung der Spins zu verstehen, sondern der durch die elektrische Abstoßung der Elektronen bedingte Umstand, daß sich an einem Atom nicht mehr als ein Elektron bzw. Spin befinden kann.

bare Resultate, die einfach die Wirkung der übrigen Elektronen auf ein betrachtetes durch ein zusätzliches Potentialfeld beschreibt, das durch die Dichteverteilung der übrigen Elektronen bestimmt ist.

Jordan und Klein[1]) haben gezeigt, daß diese Methode sogar streng äquivalent mit dem Schrödingerschen Mehrkörperproblem ist, wenn man die Nichtvertauschbarkeit der Dichteamplituden berücksichtigt. Man kann also die obigen Annäherungsmethoden im wesentlichen auch so beschreiben, daß bei ihnen die Dichteamplituden statt als Operatoren als gewöhnliche c-Zahlen aufgefaßt werden, und ihre zeitliche Veränderung bzw. die Bedingung stationärer Dichteverteilung mittels der aus dem Hamiltonschen Prinzip sich ergebenden klassischen Bewegungsgleichungen für die Dichteamplituden bestimmt wird.

Spricht man statt von Elektronen- von Spindichteamplituden, so läßt sich dieses letztere Verfahren sofort auf unser Austauschproblem übertragen, da ja die in § 1 eingeführten Größen φ und ψ eben die Bedeutung von Spindichteamplituden haben.

Wir werden also im folgenden die Bewegungsgleichungen

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \qquad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}$$

oder quantenmechanisch

$$\frac{h}{2\pi i}\dot{q} = Hq - qH, \qquad \frac{h}{2\pi i}\dot{p} = Hp - pH$$

betrachten. Natürlich geben sie, strenggenommen, über die tatsächliche Bewegung des Systems nur Auskunft, solange man die Nichtvertauschbarkeit der dynamischen Größen berücksichtigt. Wir werden jedoch sehen, daß sie, auch wenn man dies nicht tut, gerade für das Problem des Ferromagnetismus wertvoll sind, da sie die wesentlichsten Züge des Modells enthalten und außerdem den Vorteil viel größerer Einfachheit und Anschaulichkeit haben, als die ursprüngliche Slatersche Gleichung. Vor allem handeln sie nicht, wie diese, in einem Raum von $3r$ Dimensionen (r = Anzahl der nach rechts orientierten Spins), sondern im gewöhnlichen dreidimensionalen Raum, und wir möchten vermuten, daß sie für manche Fragen des Ferromagnetismus von beträchtlichem Nutzen sein könnten. Wir werden sie im folgenden Paragraphen dazu verwenden, um zu zeigen, daß sich mit ihrer Hilfe ein qualitatives Verständnis der Remanenz- und Hysteresiserscheinungen erreichen läßt.

[1]) P. Jordan u. O. Klein, ZS. f. Phys. **45**, 751, 1927.

Wie wir in § 1 gesehen haben, sind die Größen

$$\frac{2\pi i}{h}\varphi^* = p_\varphi \qquad \text{und} \qquad \frac{2\pi i}{h}\psi^* = p_\psi,$$

die kanonisch konjugierten Impulse zu den φ und ψ, indem sie nach (6′) mit diesen in den Vertauschungsrelationen stehen:

$$p_{\varphi_f}\varphi_{f'} - \varphi_{f'}p_{\varphi_f} = \frac{h}{2\pi i}\delta_{ff'},$$

$$p_{\psi_f}\psi_{f'} - \psi_{f'}p_{\psi_f} = \frac{h}{2\pi i}\delta_{ff'}.$$

Dann erhält man die Bewegungsgleichungen in der Form

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{d\varphi_s}{dt} = \sum_t J_{st}(\varphi_s\psi_t - \psi_s\varphi_t)\psi_t^*,$$

$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{d\varphi_s^*}{dt} = \sum_t J_{st}\psi_t(\varphi_s^*\psi_t^* - \psi_s^*\varphi_t^*),$$

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{d\psi_s}{dt} = \sum_t J_{st}(\psi_s\varphi_t - \varphi_s\psi_t)\varphi_t^*,$$

$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{d\psi_s^*}{dt} = \sum_t J_{st}\varphi_t(\psi_s^*\varphi_t^* - \varphi_s^*\psi_t^*).$$

Faßt man die φ, ψ und φ^*, ψ^* als vertauschbare c-Zahlen auf, so erhält man die Bewegungsgleichungen auch aus der Bedingung, daß die Variation des Integrals

$$\int_0^t (H - \Sigma p\dot{q})\,dt$$

bei unabhängiger, an den Grenzen verschwindender Variation der p und q verschwinden soll. Dies bedeutet für unser Problem des Austausches mit der Hamiltonfunktion (8), daß man

$$\delta\int_0^t\Big[\frac{1}{2}\sum_{s\neq t}J_{st}(\varphi_s\psi_t - \psi_s\varphi_t)(\varphi_s^*\psi_t^* - \psi_s^*\varphi_t^*) - \frac{h}{2\pi i}\sum_s(\varphi_s^*\dot{\varphi}_s + \psi_s^*\dot{\psi}_s)\Big]dt = 0 \qquad (31)$$

zu fordern hat bei unabhängiger Variation der φ, φ^*, ψ, ψ^*.

Auch die klassischen Bewegungsgleichungen haben natürlich die Größen (13), sowie $\varphi_s\varphi_s^* + \psi_s\psi_s^*$ $(s = 1, 2, \ldots, Z)$ als Integrale, wie man sofort sieht, wenn man die in § 2 angegebenen Variationen in (31) ausführt.

Im Falle des Ferromagnetismus sind die, die „Zellen" charakterisierenden, Indizes s, t die Koordinaten von Atomen bzw. Gitterpunkten, d. h. man

wird zur Festlegung einer Zelle s drei, einen bestimmten Gitterpunkt aufspannende ganze Zahlen f, g, h verwenden.

Nimmt man wie üblich an, daß das Austauschintegral nur zwischen benachbarten Gitterpunkten von Null verschieden und gleich J ist[1]), so lautet die Hamiltonfunktion

$$\begin{aligned} H = J \cdot \sum_{f,g,h} & (\varphi_{fgh}\,\psi_{f+1,g,h} - \psi_{fgh}\,\varphi_{f+1,gh})\,(\varphi^*_{fgh}\,\psi^*_{f+1,g,h} - \psi^*_{fgh}\,\varphi^*_{f+1,g,h}) \\ & + (\varphi_{fgh}\,\psi_{f,g+1,h} - \psi_{fgh}\varphi_{f,g+1,h})\,(\varphi^*_{fgh}\,\psi^*_{f,g+1,h} - \psi^*_{fgh}\,\varphi^*_{f,g+1,h}) \\ & + (\varphi_{fgh}\,\psi_{fg,h+1} - \psi_{fgh}\,\varphi_{fg,h+1})\,(\varphi^*_{fgh}\,\psi^*_{fg,h+1} - \psi^*_{fgh}\,\varphi^*_{fg,h+1}). \end{aligned} \tag{32}$$

Wir wollen nun, wie dies im Falle tiefer Temperaturen gerechtfertigt ist, annehmen, daß die Größen φ, ψ, φ^*, ψ^* nur langsam veränderlich sind, so daß man statt Differenzen Differentialquotienten und statt Summen Integrale setzen darf[2]). D. h. wir setzen

$$\psi_{f+1,gh} = \varphi_{fgh} + a\frac{\partial\varphi}{\partial x} + \frac{a^2}{2}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \cdots,$$

wo a die Gitterkonstante ist. Entsprechendes gilt natürlich für ψ, φ^*, ψ^*, sowie für die y- und z-Richtung. Dann wird aus (32) bis auf Glieder höherer Ordnung

$$\begin{aligned} H = \frac{J}{a}\int \Big| & (\varphi\psi_x - \psi\varphi_x)\,(\varphi^*\psi^*_x - \psi^*\varphi^*_x) + (\varphi\psi_y - \psi\varphi_y)\,(\varphi^*\psi^*_y - \psi^*\varphi^*_y) \\ & + (\varphi\psi_z - \psi\varphi_z)\,(\varphi^*\psi^*_z - \psi^*\varphi^*_z)\Big|\, d\tau. \end{aligned} \tag{32'}$$

Das Integral erstreckt sich hierbei über den ganzen Kristall.

Addiert man hierzu noch

$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{1}{a^3}\int(\varphi^*\dot{\varphi} + \psi^*\dot{\psi})\,d\tau,$$

so erhält man die Lagrangefunktion und durch Variation des Lagrangeintegrals die „klassischen Bewegungsgleichungen" des Ferromagnetismus:

$$\begin{aligned} \frac{h}{2\pi i}\frac{d\varphi}{dt} = Ja^3 \Big| & (\varphi\psi_x - \psi\varphi_x)\,\psi^*_x + \frac{\partial}{\partial x}[(\varphi\psi_x - \psi\varphi_x)\,\psi^*] \\ & + (\varphi\psi_y - \psi\varphi_y)\,\psi^*_y + \frac{\partial}{\partial y}[(\varphi\psi_y - \psi\varphi_y)\,\psi^*] \\ & + (\varphi\psi_z - \psi\varphi_z)\,\psi^*_z + \frac{\partial}{\partial z}[(\varphi\psi_z - \psi\varphi_z)\,\psi^*]\Big| \text{ usw.} \end{aligned}$$

---

[1]) Wir beschränken uns hier auf ein einfach kubisches Gitter, doch ist das für das Folgende nicht wesentlich.

[2]) Dies entspricht dem vereinfachenden Ersatz des Gitters durch ein Kontinuum, völlig analog, wie in der Debyeschen Theorie der spezifischen Wärme fester Körper, wo diese Vereinfachung in Strenge auch nur für tiefe Temperaturen gerechtfertigt ist.

oder

$$\frac{h}{2\pi i}\dot{\varphi} = Ja^2\{2(\varphi \operatorname{grad}\psi - \psi \operatorname{grad}\varphi, \operatorname{grad}\psi^*) + (\varphi\Delta\psi - \psi\Delta\varphi)\psi^*\}, \tag{33a}$$

$$-\frac{h}{2\pi i}\dot{\varphi}^* = Ja^2\{2(\operatorname{grad}\psi, \varphi^* \operatorname{grad}\psi^* - \psi^* \operatorname{grad}\varphi^*) + \psi(\varphi^*\Delta\psi^* - \psi^*\Delta\varphi^*)\}, \tag{33b}$$

$$\frac{h}{2\pi i}\dot{\psi} = Ja^2\{2(\psi \operatorname{grad}\varphi - \varphi \operatorname{grad}\psi, \operatorname{grad}\varphi^*) + (\psi\Delta\varphi - \varphi\Delta\psi)\varphi^*\}, \tag{33c}$$

$$-\frac{h}{2\pi i}\dot{\psi}^* = Ja^2\{2\operatorname{grad}\varphi, \psi^* \operatorname{grad}\varphi^* - \varphi^* \operatorname{grad}\psi^*) + \varphi(\psi^*\Delta\varphi^* - \varphi^*\Delta\psi^*\}. \tag{33d}$$

Diese Gleichungen gelten wiederum (abgesehen vom Ersatz des Gitters durch ein Kontinuum) noch streng, solange man auf die obige Reihenfolge der Faktoren achtet und Nichtvertauschbarkeiten berücksichtigt. Wir wollen im folgenden davon absehen und ferner die Größen $\varphi^* = \overline{\varphi}$ und $\psi^* = \overline{\psi}$ als die konjugiert Komplexen von φ und ψ ansehen, wodurch die zweite und vierte Gleichung von (33) eine Konsequenz der ersten und dritten wird.

Die Gleichungen sind zu lösen mit der Nebenbedingung $\varphi\overline{\varphi} + \psi\overline{\psi} = 1$. Ist aber diese Bedingung zur Zeit $t = 0$ erfüllt, so ist sie es automatisch auch für alle späteren Zeiten.

Wie die Hartreesche oder Thomas-Fermische Gleichung sind die Gleichungen (33) vom dritten Grade, da sie ja in summarischer Weise die Wirkung der übrigen Spins auf einen bestimmten herausgegriffenen berücksichtigen. Natürlich müssen sie in dem Falle, wo die „Wechselwirkung" der Spins sehr klein ist, d. h. in dem Falle, wo nur sehr wenige Spins der einen Sorte vorhanden sind, in die früher von uns diskutierten Lösungen der Slaterschen Gleichung übergehen. Dies läßt sich in der Tat leicht zeigen:

Nimmt man nämlich an, daß die φ sehr klein sind, so darf man die ψ als örtlich und zeitlich konstant und gleich Eins ansehen. Man begeht dann nur einen Fehler höherer Ordnung, da die rechte Seite von (33c) und (33d) quadratisch in den φ ist. Dann wird aus (33a)

$$\frac{h}{2\pi i}\dot{\varphi} + Ja^2\Delta\varphi = 0,$$

d. h. tatsächlich, die erwartete gewöhnliche Wellengleichung für die Spinbewegung, die den Ferromagnetismus bei tiefen Temperaturen zu behandeln gestattet.

Wir wollen noch das für den folgenden Paragraphen wichtige Resultat zeigen, daß im Zustand niedrigster Energie die Spindichte im ganzen Kristall konstant sein muß. Soll nämlich die Energie ihren niedrigsten Wert, nämlich den Wert Null haben, so folgt aus dem notwendigen Verschwinden des ersten der drei Summanden von (32′):

$$\varphi \psi_x - \psi \varphi_x = 0.$$

Setzt man nun, um der Bedingung $\varphi\bar{\varphi} + \psi\bar{\psi} = 1$ zu genügen,

$$\varphi = \cos\frac{\vartheta}{2} e^{i\alpha}, \qquad \psi = \sin\frac{\vartheta}{2} e^{i\beta},$$

wo ϑ, α, β zunächst beliebige reelle Funktionen des Ortes sein können, so folgt

$$i \cos\frac{\vartheta}{2} \sin\frac{\vartheta}{2} (\alpha_x - \beta_x) - \frac{1}{2}\left(\cos^2\frac{\vartheta}{2} + \sin^2\frac{\vartheta}{2}\right)\vartheta_x = 0,$$

d. h.

$$\vartheta = c_1 \qquad \alpha - \beta = c_2,$$

wo c_1 und c_2 Konstante sind. Also ist sowohl $\varphi\bar{\varphi}$ wie $\psi\bar{\psi}$ örtlich und zeitlich [letzteres nach (33)] konstant[1]). ϑ und c_2 bestimmen offenbar die Richtung des in diesem Falle maximalen Spinmoments. Setzt man nämlich $c_2 = \chi$, so wird aus (13)

$$m_z = \frac{Z}{2}\frac{h}{2\pi}\cos\vartheta,$$

$$m_x = \frac{Z}{2}\frac{h}{2\pi}\sin\vartheta\cos\chi,$$

$$m_y = \frac{Z}{2}\frac{h}{2\pi}\sin\vartheta\sin\chi.$$

§ 5. Zur Theorie der Remanenz- und Hysteresiserscheinungen. Es ist bereits öfters darauf hingewiesen worden, daß zur Erklärung der Remanenzerscheinungen die Betrachtung der Austauschwirkungen allein nicht genügt, sondern sehr wesentlich auch die magnetischen Wechselwirkungen in den Ferromagneten berücksichtigt werden müssen. Insbesondere ist dies von Becker[2]) geschehen, der gezeigt hat, welche wichtige Rolle die inneren Verzerrungen im Kristall spielen, indem sie in kubischen Kristallen, wie Fe oder Ni, dafür sorgen, daß Bezirke entstehen, in denen nicht mehr, wie im spannungsfreien Kristall alle drei Achsen im Raum gleichberechtigt sind, sondern Vorzugsrichtungen geschaffen werden, die von Bezirk zu Bezirk

[1]) Was hier für die x-Richtung bewiesen ist, gilt entsprechend natürlich auch für die y- und z-Richtung.

[2]) R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 253, 1930; R. Becker u. M. Kersten, ebenda **64**, 660, 1930.

verschieden sein können. Dies wird auch sehr deutlich gemacht durch die Versuche von Preisach[1]), sowie von Becker und Kersten (l. c.), die zeigen, daß durch Überlagerung einer Zugkraft über den Kristall, die offenbar immer mehr eine gleichmäßige Vorzugsrichtung schafft, die Koerzitivkraft abnimmt. Überdies haben schon früher Forrer[2]) und Preisach gezeigt, daß bei vorher in einer gewissen Weise behandelten Drähten dadurch die Hysteresisschleife sich immer mehr der Rechteckform annähert und schließlich die Ummagnetisierung praktisch in einem einzigen Barkhausensprung erfolgt.

Becker vermutete, die Remanenzerscheinung darauf zurückführen zu können, daß durch die Verzerrungen die ursprünglich isotrope magnetische Dipolenergie nun energetisch meistbegünstigte Stellungen der Magnetisierung schafft, aus denen herauszudrehen dem Kristall erst eine gewisse Energie durch das äußere Feld zur Verfügung gestellt werden muß. Indessen hat diese Erklärung eine Schwierigkeit in dem von Akulov[3]) betonten Umstand, daß ja solche magnetische Anisotropien in beträchtlichem Maße auch schon ohne Verzerrungen da sind; auch würde man so nicht verstehen, wieso die von Kaya[4]) untersuchten hexagonalen Kobalteinkristalle, ebenso wie die Eiseneinkristalle von Gerlach[5]), keinerlei Remanenz zeigen, obwohl bei ihnen doch sicher eine Vorzugsrichtung, nämlich die hexagonale Achse, von Anfang an vorliegt und in bezug auf sie auch starke magnetische Anisotropie besteht. Demselben Einwand unterliegt auch der, übrigens auch sonst in seinen Grundannahmen wohl unhaltbare Erklärungsversuch der Remanenz von Akulov.

Wir möchten hier einen anderen Weg einschlagen, indem wir etwas näher auf die Bedingungen eingehen, die die Verteilung der Elementarmagnete (Spins) im Kristall erfüllen muß, ehe überhaupt der Ummagnetisierungsvorgang einsetzen kann. Durch die schönen Experimente von Sixtus und Tonks[6]) wurde neuerdings gezeigt, daß beim Barkhausensprung die Ummagnetisierung keineswegs einheitlich in einem Kristallgebiet vor sich geht, sondern die Grenze zwischen zwei Gebieten verschiedener Magnetisierung sich stetig verschiebt[7]). Diese Ausbreitung der Grenze

[1]) F. Preisach, Ann d. Phys. **3**, 737, 1929.
[2]) R. Forrer, Journ. de phys. et le Radium (6) **7**, 109, 1926.
[3]) N. Akulov, ZS. f. Phys. **67**, 794, 1931.
[4]) S. Kaya, Sc. Rep. of Tôhoku Imp. Univ. **17**, 7.
[5]) W. Gerlach, ZS. f. Phys. **38**, 328, 1926: **39**, 327, 1926.
[6]) K. J. Sixtus u. L. Tonks, Phys. Rev. **37**, 930, 1931.
[7]) Ein solches Verhalten ist bereits früher von Langmuir vermutet worden.

konnte an langen Drähten direkt nachgewiesen und ihre Gesetze, insbesondere die Abhängigkeit ihrer Geschwindigkeit vom äußeren Feld untersucht werden.

Die anschauliche Überlegung, die einem ein solches Verhalten verständlich machen kann, lautet nun so, daß offenbar, ähnlich wie in der alten Weissschen Theorie des Ferromagnetismus, in einem bis zur Sättigung magnetisierten Gebiet das starke innere Feld einen einzelnen Spin am Umklappen verhindert, so daß, um nicht sehr viel Energie dazu zu brauchen, schon sämtliche Spins gleichzeitig umklappen müßten, ein Ereignis, das natürlich praktisch nie eintritt. Dagegen liegen an der Grenze zwischen zwei entgegengesetzt orientierten Gebieten günstige Verhältnisse vor, da dort das Umklappen einzelner Spins nur eine Verschiebung der Grenzflächen, also im allgemeinen keinen weiteren Energieaufwand bedingen wird.

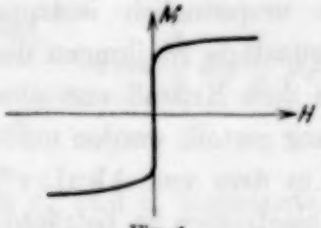


Fig. 1.

Eine nur mit den Austauschkräften operierende Theorie kann natürlich ein solches Verhalten niemals liefern, da, wie wir gesehen haben, eine vollkommen gleichmäßige Verteilung der Spins den energetisch günstigsten Zustand darstellt.

Übrigens sieht man auch direkt, daß eine solche Theorie nicht zur Erklärung der Remanenz ausreicht; wenn nämlich während des Ummagnetisierungsvorganges die örtliche Veränderung der Magnetisierung im Kristall nur hinreichend klein bleibt, so kann sich dieser unter beliebig kleinem Energieaufwand vollziehen, selbst wenn man allfälligen Störungen im Kristallaufbau Rechnung trägt, indem man das Austauschintegral an verschiedenen Stellen des Kristalls verschieden annimmt. In der Tat liefert auch das Heisenbergsche Modell ohne Hinzunahme magnetischer Kräfte niemals Remanenz, sondern immer nur Magnetisierungskurven vom Typus der Fig. 1, bei denen die Magnetisierung zwar für sehr schwache Felder noch den Sättigungswert hat, dann aber innerhalb eines Spielraumes des Feldes von der relativen Größenordnung $1/Z$ (Z = Gesamtzahl der vorhandenen Atome) auf Null und in den entgegengesetzten Wert übergeht. Das ist auch im wesentlichen das Verhalten von Einkristallen, so daß man in diesem, allerdings sehr wesentlichen *quantitativen* Unterschied den Unterschied zwischen ferro- und paramagnetischen Stoffen sehen muß, und nicht in der auf Sekundäreffekten beruhenden Remanenz: diese wird erst durch Gitterstörungen hervorgerufen, die, wie wir sehen werden, infolge der *magnetischen* Kräfte einen endlichen Energieaufwand beim Ummagnetisieren bedingen können.

Es erscheint zunächst verwunderlich, daß die mindestens 1000 mal kleineren magnetischen Energien neben den Austauschenergien noch so eine wesentliche Rolle für die Remanenz spielen können. Dies ist aber aus zwei Gründen der Fall: Zum ersten sind es *magnetische* Kräfte, und zwar, wie wir in einer Arbeit mit Gentile[1]) gezeigt haben, vor allem Kopplungskräfte zwischen Spin und Bahn, die die für die Remanenz sehr wichtige Anisotropie, d. h. Richtungen schwerer und leichter Magnetisierbarkeit im Kristall, schaffen. Zum zweiten aber wollen wir hier zeigen, daß die magnetischen Kräfte, und zwar diesmal die gewöhnlichen Dipolkräfte, zwischen den Spins in entscheidender Weise die Gruppierung der Spins im Kristall beeinflussen, und zwar eben in dem Sinne, daß sie relativ scharf gegeneinander begrenzte, und zwar länglich geformte Gruppen verschieden gerichteter Magnetisierung schaffen, die im Innern homogen und bis zur Sättigung magnetisiert sind, entgegen der Wirkung der Austauschkräfte, die die Spins gleichmäßig über den ganzen Kristall zu verteilen trachten. Daß die schwachen magnetischen Energien dies tun können, liegt daran, daß wir es mit einem sehr großen System zu tun haben, bei dem trotz der großen Austauschwirkung die Energien verschiedener stationärer Zustände noch außerordentlich nahe beieinander liegen, so daß auch kleine säkulare Störungen noch von großem Einfluß sein können.

Um nun den Einfluß der Dipolglieder zu untersuchen, wollen wir so vorgehen, daß wir einfach zur Hamiltonfunktion (8) bzw. (32′) des Austausches noch den Dipolanteil der Energie zufügen. Dies könnte zunächst vielleicht bedenklich erscheinen, da die Slatersche Gleichung und damit auch die Hamiltonfunktion (8) nur Effekte erster Näherung in der Austauschenergie exakt zu berechnen gestattet, während man, strenggenommen, fordern müßte, daß man die Austauschwirkungen schon mindestens mit einer Genauigkeit bis zur Größenordnung der magnetischen Kräfte kennen müsse, ehe man diese als Störung einführen kann. Da aber durch die höheren Näherungen im Austausch wohl nichts Wesentliches geändert wird und es uns hier nur auf das qualitative Verhalten ankommt, wird die Rechnungsweise wohl gestattet sein.

Die Dipolenergie lautet

$$\frac{1}{2}\sum_{s\neq t}\frac{e^2}{2mc^2}\,\frac{-3\,(\mathfrak{s}_s\,\mathfrak{r}_{st})\,(\mathfrak{s}_t\,\mathfrak{r}_{st})+(\mathfrak{s}_s\,\mathfrak{s}_t)\,r_{st}^2}{r_{st}^5}, \tag{34}$$

wo $\mathfrak{s}_s$ und $\mathfrak{s}_t$ die Spinvektoren am Atom s bzw. t bedeuten.

[1]) F. Bloch u. G. Gentile, ZS. f. Phys. **70**, 395, 1931.

Die magnetischen Zusatzterme bewirken, daß nicht nur s^2, sondern auch die einzelnen in (13) aufgestellten Drehimpulskomponenten keine Integrale der Bewegung mehr sind, d. h. daß das gesamte magnetische Moment sich zeitlich verändern kann. Dieser Umstand wird von Bedeutung sein für diejenigen Prozesse, die die *Einstellung* des thermischen Gleichgewichts bewirken, insbesondere für die Frage, wie rasch diese stattfindet[1]). Die im folgenden vorgenommene Vernachlässigung dieses Umstandes hat für uns, da wir uns nur für statische Fragen interessieren, wohl keine Bedeutung.

Die magnetische Energie (34) läßt sich ohne weiteres durch die in § 1 eingeführten Größen φ, ψ ausdrücken, doch erhält man auf diese Weise statt (33) eine außerordentlich komplizierte und unübersichtliche Integro-Differentialgleichung für die Spindichte. Einfacher werden die Verhältnisse, wenn man das im folgenden erhaltene Resultat vorwegnimmt, daß die Spindichte innerhalb weniger Atomabstände wenig variiert, so daß man die Summe (34), wenn man einen Index, etwa s, festhält, in der in der klassischen Theorie üblichen Weise in zwei Teile zerlegen kann: einen ersten Teil, in dem die Summation über eine Kugel im Abstand weniger Atome um das Atom s erstreckt wird. Er liefert bei einem kubischen Kristall keinen Beitrag zur Dipolenergie. Der zweite Teil über die Atome außerhalb der Kugel läßt sich umformen in ein Integral über die Flächen, längs denen sich die Magnetisierung ändert. Er enthält zunächst einmal das entmagnetisierende Feld des Kristalls. Nehmen wir an, daß der Kristall in der Magnetisierungsrichtung sehr langgetreckt ist, so dürfen wir dieses vernachlässigen. Ferner enthält er den entmagnetisierenden Einfluß von den Grenzen homogen magnetisierter Spingruppen. Da diese aber, wie wir unten sehen werden, von selbst energetisch danach trachten, so langgestreckt wie möglich zu werden, wird man auch von diesem Einfluß absehen können. Es bleibt also nur der von der inneren (kugelförmigen) Begrenzung des zweiten Teiles herrührende Bestandteil, der in bekannter Weise zur Gesamtenergie des Kristalls den Beitrag $\frac{2\pi}{3}\int I^2 d\tau$ liefert, wo I die Magnetisierung pro Volumeneinheit bedeutet.

Wir wollen zunächst annehmen, wir hätten es mit einem Kristall, wie z. B. dem Kobalt, zu tun, bei dem die Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn schon eine Richtung energetisch stark begünstigt, so daß wir praktisch nur parallel oder antiparallel dieser magnetischen Achse orientierte Spins

---

[1]) Ansätze in dieser Richtung liegen bereits von I. Waller vor.

zu betrachten brauchen. Dies ist gerechtfertigt, da die für das Studium der Remanenzerscheinungen erforderlichen Felder viel kleiner als 10^4 Gauß sind, d. h. bei weitem nicht genügen, um die Spins aus der Richtung leichtester Magnetisierbarkeit herauszudrehen.

Sei die z-Richtung diese Richtung leichtester Magnetisierbarkeit, so dürfen wir also annehmen, daß nur solche Zustände des Systems vorkommen, in denen die x- und die y-Komponenten der Magnetisierung sehr klein sind, und die Magnetisierung pro Volumeneinheit lediglich durch die z-Komponente bestimmt ist.

D. h. wir dürfen setzen

$$I^2 = \frac{1}{a^3}\left(\frac{e}{mc}\, m_z\right)^2 = \frac{\mu^2}{a^3}(\varphi\,\overline{\varphi} - \psi\,\overline{\psi})^2,$$

wo μ das Bohrsche Magneton bedeutet.

Wir erhalten also demnach und nach (32) für die gesamte Hamiltonfunktion des Systems den Ausdruck

$$H = \frac{J}{a}\int\{|\varphi\,\psi_x - \psi\,\varphi_x|^2 + |\varphi\,\psi_y - \psi\,\varphi_y|^2 + |\varphi\psi_z - \psi\,\varphi_z|^2\}\,d\tau - \frac{C}{a^3}\int(\varphi\,\overline{\varphi} - \psi\,\overline{\psi})^2\,d\tau, \tag{35}$$

$$C = \frac{2\pi\mu^2}{3a^6}, \tag{35a}$$

also an Stelle von (33) die Bewegungsgleichungen

$$\frac{h}{2\pi i}\dot{\varphi} = Ja^2\{2(\varphi\,\mathrm{grad}\,\psi - \psi\,\mathrm{grad}\,\varphi,\ \mathrm{grad}\,\overline{\psi}) + (\varphi\Delta\psi - \psi\Delta\varphi)\,\overline{\psi} - 2C(\varphi\,\overline{\varphi} - \psi\,\overline{\psi})\,\varphi, \tag{36a}$$

$$\frac{h}{2\pi i}\dot{\psi} = Ja^2\{2(\psi\,\mathrm{grad}\,\varphi - \varphi\,\mathrm{grad}\,\psi,\ \mathrm{grad}\,\overline{\varphi}) + (\psi\Delta\varphi - \varphi\Delta\psi)\,\overline{\varphi} - 2C(\psi\,\overline{\psi} - \varphi\,\overline{\varphi})\,\psi\}^1). \tag{36b}$$

---

[1]) *Zusatz bei der Korrektur.* Herr L. Landau hat mich unterdessen dankenswerterweise darauf aufmerksam gemacht, daß die hier dargestellte Einführung der Anisotropie mittels der ausschließlichen Berücksichtigung der Dipolglieder unkorrekt ist, da die oben gemachte Annahme, daß die x- und y-Komponenten der Magnetisierung relativ klein sind, gerade an den Grenzflächen verschieden magnetisierter Gebiete, auf die es hier ankommt, nicht zutrifft. Vielmehr liegt die richtige Begründung des magnetischen Zusatzgliedes in (35) gerade darin, daß es die *Anisotropieenergie selbst* darstellt, wie sie hauptsächlich durch die Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn hervorgerufen wird, und die bei einem Kristall mit einer ausgezeichneten Achse in erster Näherung eben proportional m_z^2 ist. Die Dipolglieder verursachen dann einen im allgemeinen nur kleinen Zusatz derselben Form. Im übrigen können die folgenden Rechnungen un-

Zunächst zeigt die Hamiltonfunktion (35), daß natürlich der tiefste Wert der Energie jetzt nicht mehr, wie es ohne die magnetischen Kräfte der Fall ist, unabhängig von der Größe der z-Komponente der Gesamtmagnetisierung ist, sondern dann vorliegt, wenn diese am größten ist. In der Tat sieht man aus (35), daß für $\varphi = 0$, $\psi = 1$ oder $\varphi = 1$, $\psi = 0$ der energetisch günstigste Fall erreicht ist, indem dann die positiven Glieder in der Energie verschwinden, die negativen so groß wie möglich werden. Die Energie des ganzen Kristalles ist in diesem Falle offenbar

$$E_{\min} = -\frac{CV}{a^3},$$

wo V das Gesamtvolumen des Kristalls bedeutet.

Dieser Umstand, daß zwar strenggenommen der energetisch günstigste Zustand des Kristalls der gesättigte ist, bedeutet aber noch nicht, wie man vielleicht zunächst vermuten könnte, Remanenz. Es läßt sich nämlich aus (35) sofort ablesen, daß sich der Kristall schon mit praktisch verschwindendem Energieaufwand ummagnetisieren läßt, sofern der Ummagnetisierungsvorgang so stattfinden kann, daß sich lediglich die Grenzen zwischen Gebieten verschiedener Magnetisierungsrichtung verschieben und dieser Verschiebung keine besonderen energetischen Störungen im Wege liegen.

Nimmt man nämlich eine solche Gruppierung der Spins zu Gebieten an, die in ihrem Innern homogen und bis zur Sättigung magnetisiert sind, so liefert die Integration über das Innere der Gebiete, genau wie im Falle der Sättigung, den Minimalwert der Energie. Übrig bleibt nur ein Anteil von den Begrenzungen der Gebiete, der aus zwei Gründen einen *Energieaufwand* bedeutet. Einmal wird der negative magnetische Anteil der Energie verringert, da in der Übergangszone zwischen zwei entgegengesetzt orientierten Gebieten $(\varphi\bar{\varphi} - \psi\bar{\psi})^2$ unterhalb seines Maximalwertes 1 liegen muß. Außerdem aber tritt noch von den Austauschgliedern ein positiver Beitrag auf; in der Tat verschwindet der Integrand des ersten Integrals in (35), wie wir oben gezeigt haben, nur an denjenigen Stellen, wo die Spindichte örtlich konstant ist, also sicher nicht an den Grenzzonen, wo $\varphi\bar{\varphi} - \psi\bar{\psi}$ von $+1$ nach -1 übergeht.

---

verändert übernommen werden, nur muß bedacht werden, daß die Anisotropiekonstante C nicht gerade gleich $\frac{2\pi\mu^2}{3\alpha^3}$, wohl aber von derselben Größenordnung ist und direkt dem Experiment entnommen werden kann, indem man die Richtungsabhängigkeit der Magnetisierbarkeit bei starken Feldern mißt.

Man sieht ferner, daß dieser Betrag um so kleiner ist, je kleiner $\varphi\psi_x - \psi\varphi_x$, d. h. nach § 3, je kleiner der Gradient der Spindichten ist. Um also den Austauschanteil sehr klein zu machen, müßte der Übergang zwischen Gebieten verschiedener Magnetisierung sehr allmählich erfolgen. Umgekehrt hätte man aber dann sehr viel magnetische Energie aufzuwenden, da dann in einem großen Volumen $(\varphi\bar{\varphi} - \psi\bar{\psi})^2$ merklich kleiner als Eins wäre. Man kann den Sachverhalt so ausdrücken, daß die magnetischen Kräfte möglichst scharfe, die Austauschkräfte möglichst unscharfe Begrenzungen zu schaffen trachten. Zwischen beiden wird sich natürlich ein Gleichgewicht einstellen, so, daß die Energie zu einem Minimum wird. Die Frage, wie die Übergangszonen beschaffen sind, ist dann gleichbedeutend mit dem Aufsuchen stationärer Lösungen von (36), d. h. solcher, die von der Zeit nur durch einen Faktor $e^{\frac{2\pi i}{h}Et}$ abhängen.

Solche Lösungen allgemein anzugeben, dürfte wohl kaum möglich sein. Wir wollen uns die Verhältnisse vereinfachen, indem wir annehmen, daß ein Teil einer Begrenzungsfläche angenähert als eben betrachtet werden darf, so daß wir uns das dreidimensionale Problem durch ein eindimensionales ersetzen dürfen. Die Begrenzung möge parallel der $y-z$-Ebene laufen (z = Magnetisierungsrichtung) und wir fragen nach der örtlichen Veränderung der Magnetisierung in der x-Richtung.

Ferner wollen wir eine strenge Lösung nur für den Fall suchen, wo die Dichte der einen Spinsorte noch sehr klein gegenüber der anderen ist, d. h. wo z. B. φ als sehr klein, ψ als angenähert gleich Eins angenommen werden darf.

Ähnlich wie in § 3 braucht man dann nur die Gleichung

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{d\varphi}{dt} = -Ja^2\Delta\varphi + 2C(1-\varphi\bar{\varphi})\varphi \tag{37}$$

zu betrachten. Man kann sie so interpretieren, daß zu der „kinetischen" Energie des Austausches noch eine potentielle magnetische Energie hinzutritt, die durch die Spinverteilung bestimmt ist. Das Problem ist, eine „selfconsistent solution" im Hartreeschen Sinne zu finden.

Sei nun

$$\varphi = u \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}Et},$$

wo u eine reelle, zeitunabhängige Funktion von x allein ist, so wird aus (37)

$$\frac{d^2u}{dx^2} + (\lambda u^2 - \varepsilon)u = 0, \tag{38}$$

wobei zur Abkürzung

$$\lambda = \frac{2C}{Ja^2}, \qquad \varepsilon = \lambda - \frac{E}{Ja^2}$$

gesetzt ist. Man findet sofort eine im Unendlichen verschwindende Lösung von (38) in der Form

$$u = \frac{A}{ch\, b(x - x_0)}, \tag{39}$$

wenn

$$A = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{\lambda}}, \qquad b = \sqrt{\varepsilon}.$$

(39) stellt den Querschnitt durch eine Spingruppe dar, die überall nur sehr wenige, nach rechts orientierte Spins enthält und gibt natürlich wegen dieser Annahme nicht eigentlich den Übergang von einer gesättigten nach rechts zu einer gesättigten nach links orientierten Gruppe. Dennoch wollen wir zur ungefähren Orientierung annehmen, daß in der Mitte der Gruppe die Maximaldichte der nach rechts orientierten Spins tatsächlich den Maximalwert Eins erreiche. D. h. wir setzen $A = 1$.

Daraus folgt

$$\varepsilon = \frac{\lambda}{2}, \qquad b = \sqrt{\frac{\lambda}{2}} = \frac{1}{a}\sqrt{\frac{C}{J}}, \tag{40}$$

$$E = Ja^2\frac{\lambda}{2} = C.$$

Natürlich stellt E nicht etwa den Energieinhalt der ganzen Gruppe, sondern größenordnungsmäßig nur die Energie eines einzigen, nach rechts orientierten Spins dar. Um die tatsächliche Energie der Gruppe pro Oberflächeneinheit zu bestimmen, hat man vielmehr das Integral

$$\Delta E = \int \left| \frac{J}{a}\left(\frac{du}{dx}\right)^2 - \frac{C}{a^3}(1-u^2)^2 \right| dx + \frac{C}{a^3}\int dx$$

zu berechnen. Das letzte Integral muß zugefügt werden, um die Energie der im ganzen übrigen Kristall nach links orientierten Spins zu kompensieren, da ΔE nur den Energie*zuwachs* infolge der betrachteten Spingruppe darstellen soll. Man findet mit Benutzung von (39) und (40) leicht:

$$\Delta E = \frac{8}{3}\frac{J\lambda}{a}\sqrt{\frac{2}{\lambda}} = \frac{8}{3}\frac{2C}{a^3}a\sqrt{\frac{J}{C}}. \tag{41}$$

Was uns an den obigen Rechnungen interessant und qualitativ auch für die tatsächlich vorkommenden Spingruppen richtig erscheint, ist erstens der Umstand, daß die Spindichte einer Gruppe exponentiell nach außen abfällt. Zweitens aber erhalten wir eine Angabe über die Dicke der

Grenzzonen und die in ihnen enthaltene Energie. Nach (39) ändert sich nämlich die Spindichte u^2 innerhalb einer Strecke der Größenordnung

$$\delta = \frac{1}{b} = a\sqrt{\frac{J}{C}} \tag{42}$$

von Null auf Eins. Nun entspricht die magnetische Energie C ungefähr der Temperatur 1^0 abs., J der Curietemperatur von der Größenordnung 1000^0. Wir erhalten also

$$\delta \cong a\sqrt{1000} \cong 30 \text{ Atomabstände}$$

für die ungefähre Dicke der Grenzzonen zwischen Gebieten entgegengesetzter Magnetisierung. Die zugehörige Energie pro Flächeneinheit ist dann größenordnungsmäßig nach (41) gegeben durch

$$\Delta E \cong \frac{C}{a^3}\delta \cong \frac{C}{a^2}\cdot 30, \tag{43}$$

d. h. die Energie einer Grenzzone kann angenähert so bestimmt werden, daß innerhalb ihr der in den gesättigten Gebieten auftretende negative magnetische Zusatz zur Energie wegfällt.

Die hier gefundene ungefähre Dicke der Grenzzonen ist keineswegs eine Konsequenz der hier gemachten vereinfachenden Annahmen, sondern sie dürfte bei jeder Rechnungsweise herauskommen und folgt schon aus Dimensionsgründen aus den Gleichungen (36).

Eine einfache Darstellung der Verhältnisse auf anderem Wege erhält man auch dadurch, daß man in (35) für φ und ψ bestimmte, von einem oder mehreren Parametern abhängige Funktionen einsetzt und die Parameter so bestimmt, daß die Variation des Integrals (35) verschwindet.

Einen sehr einfachen derartigen Ansatz erhält man, wenn man von dem exponentiellen Abklingen der Spindichten absieht und setzt

$$\varphi = \sin\frac{x}{\alpha}, \quad \psi = \cos\frac{x}{\alpha}, \quad \text{für} \quad 0 < x < \frac{\alpha\pi}{2},$$
$$\varphi = 0, \quad \psi = 1, \quad \text{für} \quad x < 0,$$
$$\varphi = 1, \quad \psi = 0, \quad \text{für} \quad x > 0.$$

Der zunächst offengelassene Parameter α bestimmt dann die ungefähre Dicke der Grenzschicht. Integriert man über die Grenzschicht, so wird aus (35)

$$\Delta E = \frac{\pi}{2}\frac{J}{a\alpha} - \frac{C\alpha}{a^3}\int_0^{\pi/2}(\cos^2 2\zeta - 1)\,d\xi,$$
$$= \frac{\pi}{2}\frac{J}{a\alpha} + \frac{\pi}{4}\frac{C\alpha}{a^3},$$

und dies hat sein Minimum für

$$\alpha = a\sqrt{\frac{2J}{C}} = \delta\sqrt{2},$$

nämlich

$$\Delta E = \frac{\pi C \alpha}{2a^3}\alpha = \frac{\pi C}{\sqrt{2}\cdot a^2}\frac{\delta}{a}$$

in Übereinstimmung mit den oben gefundenen Größenordnungen[1]).

Will man nun neben der hier diskutierten Beschaffenheit ihrer Grenzfläche noch etwas über die wahrscheinlichste Form der Elementargebiete erfahren, so hat man wesentlich den entmagnetisierenden Einfluß der Grenzflächen zu berücksichtigen. Solange man ihn, wie dies bisher geschehen ist, vernachlässigt, würde ein Gebiet gegebenen Volumens in der energetisch günstigsten Situation natürlich Kugelgestalt annehmen, da dies einem Minimum der oben diskutierten Oberflächenenergie entspräche. Durch den entmagnetisierenden Einfluß kommt nun aber eine sehr große positive Energie, nämlich $2\pi/3\, V I^2$ hinzu, wo V das Volumen der Kugel bedeutet, und es ist offenbar, daß dann die Kugel nicht mehr den

---

[1]) Herr Prof. Heisenberg hat mich freundlichst darauf aufmerksam gemacht, daß sich das Minimalproblem auch dann noch streng behandeln läßt, wenn man zur Konkurrenz alle reellen Funktionen φ und ψ zuläßt, die der Bedingung $\varphi\overline{\varphi} + \psi\overline{\psi} = 1$ genügen. Man setze nämlich $\varphi = \sin y(x)$; $\psi = \cos y(x)$, wo $y(x)$ eine vorläufig noch unbekannte reelle Funktion ist, so muß nach (35) gelten

$$\delta\int\left\{\frac{J}{a}\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 - \frac{C}{a^3}\cos^2 2y\right\}dx = 0,$$

d. h.

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{1}{\delta^2}\sin 4y,$$

wenn wieder

$$\delta = a\sqrt{\frac{J}{C}}$$

gesetzt ist. Man überzeugt sich leicht, daß

$$y = \frac{1}{4}\operatorname{arc\,cos}\left(2\,th^2\frac{2x}{\delta} - 1\right),$$

d. h.

$$\varphi = \sqrt{\frac{1}{2}\left(1 + th\frac{2x}{\delta}\right)}; \qquad \psi = \sqrt{\frac{1}{2}\left(1 - th\frac{2x}{\delta}\right)}$$

eine der Randbedingung ($\varphi = 0$ für $x = -\infty$; $\varphi = 1$ für $x = +\infty$) genügende Lösung darstellt. Die zugehörige Energie pro Flächeneinheit ist dann

$$\Delta E = \int\left\{\frac{J}{a}\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 + \frac{C}{a^3}\sin^2 2y\right\}dx = \frac{2J}{a\delta} = \frac{2C}{a^2}\frac{\delta}{a},$$

d. h. noch um einen Faktor $\pi/2\sqrt{2}$ kleiner, als die oben berechnete.

energetisch günstigsten Fall darstellt, sondern ein in der Magnetisierungsrichtung langgestreckter Körper.

Ohne hier auf das strenge Minimalproblem einzugehen, wollen wir die Dimensionen für den Spezialfall eines langgestreckten Rotationsellipsoides abschätzen. Die Entmagnetisierungsenergie eines Rotationsellipsoides mit dem Achsenverhältnis $a/b \gg 1$ ist größenordnungsmäßig $I^2 b^4/a$, die Oberflächenenergie nach dem Obigen $\delta I^2 \cdot ab$, wo I die Magnetisierung pro Volumeneinheit bedeutet. Bei gegebenem Volumen $V \cong ab^2$ hat ihre Summe ein Minimum, wenn

$$b \cong (\delta V^2)^{1/7}, \qquad a \cong \left(\frac{V^3}{\delta^2}\right)^{1/7},$$

d. h. wenn

$$\frac{a}{b} \cong \left(\frac{V}{\delta^3}\right)^{1/7}.$$

D. h. je größer die Elementargebiete sind, und desto mehr infolgedessen die Dicke der Oberfläche gegen ihre Lineardimensionen vernachlässigt werden kann, desto langgestreckter werden sie im Zustand niedrigster Energie sein. Das Volumen $V \cong ab^2$ eines solchen Gebietes steht mit seiner Oberfläche $F \cong ab$ in der Beziehung $V \cong (F^7 \delta)^{1/5}$.

Obwohl, wie wir gesehen haben, zur Bildung verschieden magnetisierter Elementargebiete stets Energie, nämlich zumindest ihre Oberflächenenergie zugeführt werden muß, werden bei endlichen Temperaturen doch noch immer mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit solche Elementargebiete vorkommen. Die Frage nach ihrer wahrscheinlichsten Form, Zahl und Größe führt auf ein sehr verwickeltes statistisches Problem und wir müssen uns hier mit den rohesten Abschätzungen begnügen.

Zunächst stellen wir fest, daß bei den energetisch nicht allzu ungünstig geformten Gebieten nach dem Obigen Entmagnetisierungs- und Oberflächenenergie zusammen zur Bildung länglicher Gebiete führen mit der ungefähren Energie

$$F \Delta E \cong \frac{F \delta C}{a^3},$$

wo F die Oberfläche des Gebietes und δ die oben besprochene Dicke der Grenzschicht bedeutet. Die Wahrscheinlichkeit, solche Gebiete anzutreffen, wird also mit einem Boltzmannfaktor

$$e^{-\frac{F \delta C}{a^3 k T}}$$

auftreten. Zu multiplizieren ist dieser Faktor noch mit der a priori-Wahrscheinlichkeit. Diese wird erstens bedingt durch die verschiedenen möglichen

Lagen des Gebietes im Kristall, zweitens durch seine verschiedenen möglichen Formen. Eine auch nur einigermaßen strenge Formel für den Einfluß des letzteren Umstandes anzugeben, erscheint sehr schwierig. Wir wollen hier annehmen, daß die ganze freie Energie eines Elementargebietes an einer bestimmten Stelle des Kristalls proportional seiner Oberfläche ist, d. h. für die a priori-Wahrscheinlichkeit eines Gebietes der Oberfläche F e^{cF} ansetzen, wo c eine positive Konstante von der Größenordnung $1/\delta^2$ sein wird. Was die a priori-Wahrscheinlichkeit infolge verschiedener Lagen eines Elementargebietes im Kristall betrifft, so ist zu bemerken, daß nur solche Lagen als statistisch verschieden betrachtet werden können, bei denen sich die Lage eines bestimmten Punktes, etwa des Schwerpunktes eines Gebietes um eine Strecke der Größenordnung δ unterscheidet, da die Lage der Gebiete ja gar nicht schärfer definiert werden kann.

Wir beziehen uns hier zunächst auf den Fall, wo wir uns in der Nähe der Sättigung befinden, d. h. wo das Gesamtvolumen etwa der nach rechts orientierten Gebiete relativ klein ist, so daß sie als abgeschlossene Gruppen innerhalb einer entgegengesetzt orientierten Umgebung betrachtet werden dürfen. Der Fall tritt ein, wenn ein gewisses, wenn auch schwaches äußeres Magnetfeld H herrscht, in dem noch die Energie HIV im Exponenten des Boltzmannfaktors hinzuzutreten hat. V wird dabei im Mittel eine gewisse Funktion von F sein. Etwa im oben besprochenen Falle großer und langgestreckter rotationsellipsoidischer Gebiete wird man etwa setzen dürfen

$$V(F) \cong (F^7 \delta)^{1/5}.$$

Wir werden also für die Wahrscheinlichkeit, N-Gebiete, deren Oberfläche zwischen F und $F + dF$ liegt, ansetzen dürfen

$$W(F)\,dF \cong \binom{V/\delta^3}{N} e^{N\left\{\left(c - \frac{\delta C}{a^3 kT}\right)F - \frac{HIV(F)}{kT}\right\}} \Phi(F)\,dF. \qquad (44)$$

Dabei kann $\Phi(F)$ noch sehr wohl etwa in Form irgendeiner Potenz von F abhängen. Die Antwort auf die Frage nach dem Gesamtvolumen der Elementargebiete bei gegebenem äußeren Feld in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur wird ganz von der Form dieser Funktion $\Phi(F)$ abhängen, so daß wir hierüber keine Aussagen machen können. Jedenfalls scheint es nach den Messungen von Kaya an Kobalteinkristallen, daß bei sehr schwachen Feldern und gewöhnlicher Temperatur diese Gebiete insgesamt noch etwa 10% des Gesamtvolumens ausmachen.

In dem Ansatz (44) für die Wahrscheinlichkeit ist die Konsequenz enthalten, daß in schwachen Feldern oberhalb einer gewissen Temperatur

die gesamte Oberfläche NF der Gebiete sich nicht zu verkleinern trachtet, d. h. bei gegebenem Volumen nach einer Bildung *großer* Spingruppen wirkt, sondern umgekehrt sich zu vergrößern trachtet, so daß dann überhaupt keine Spingruppen merklicher Größe mehr auftreten. Dieser Fall tritt ein, wenn

$$c > \frac{\delta C}{a^3 k T}, \quad \text{d. h.} \quad T > \frac{\delta C}{a^3 k c}.$$

Wenn, wie wir annehmen dürfen, $c \cong 1/\delta^2$ ist, so erhalten wir für die kritische Temperatur

$$T_c \cong \left(\frac{\delta}{a}\right)^3 \frac{C}{k} \cong 30\,\Theta,$$

wo Θ der gewöhnliche Curiepunkt ist. D. h. dieser „Curiepunkt der Remanenz" T_c dürfte immer bei so hohen Temperaturen liegen, daß dort überhaupt kein Ferromagnetismus mehr auftritt, und sich daher der Beobachtung entziehen.

Aus (44) folgt für die wahrscheinlichste Zahl der Gebiete von der Oberfläche F

$$N(F) = \frac{V/\delta^3}{e^{\left(\frac{\delta C}{a^3 k T} - c\right) F + \frac{H\,I\,V(F)}{k T}} + 1}.$$

Während also bei normaler Temperatur die Zahl der Gebiete von der minimalen Oberfläche $\cong \delta^2$ noch sehr erheblich ist, ist die Zahl erheblich größerer Gebiete schon außerordentlich klein und verschwindet exponentiell mit ihrer Oberfläche.

Der Mechanismus der thermischen Gleichgewichtseinstellung ist bis heute noch sehr wenig untersucht. Wie immer er aber stattfindet, dürfen wir aus den Versuchen von Sixtus und Tonks (l. c.), sowie aus dem Obigen wohl schließen, daß der Einstellungsprozeß, d. h. das Umklappen der Spins bei der Ummagnetisierung nur an den *Grenzflächen* verschieden orientierter Gebiete stattfindet.

Die Hypothese, die wir hier einführen wollen, ist nun die, daß, sobald von einem wohldefinierten Elementargebiet überhaupt gesprochen werden kann, d. h., sobald dieses in den Lineardimensionen mindestens von der Größe δ ist, von einem solchen Gebiet aus auch die Ummagnetisierung stattfinden kann, indem es auf Kosten seiner Umgebung unter der Wirkung des äußeren Magnetfeldes seine Grenzen immer weiter nach außen verschiebt und so gleichsam als „Keim" der Ummagnetisierung wirkt.

Haben wir es nun mit einem idealen Einkristall zu tun, so wird diesem Ausbreiten keinerlei Hindernis in den Weg gesetzt sein, d. h., sobald im

Kristall auch nur wenige hinreichend große Elementargebiete thermisch schon vorgebildet sind, und das äußere Feld sein Vorzeichen wechselt, werden diese Elementargebiete solange anwachsen, bis schließlich der ganze Kristall ummagnetisiert ist. Dieser Vorgang kann dann prinzipiell schon in beliebig schwachen Feldern vor sich gehen; die Stärke des Feldes bestimmt nur die *Geschwindigkeit* des Anwachsens, und es wird mithin, wie es auch beobachtet ist, in einem Einkristall von Remanenz oder Hysteresis keine Spur sein.

Es scheint uns an dieser Stelle wichtig, zu betonen, daß die hier vertretene Auffassung des Ummagnetisierungsprozesses in schwachen Feldern nicht einer *Drehung* des magnetischen Vektors s bei konstanter Größe entspricht, sondern daß dabei der Vektor s sich bis auf den Wert Null verkleinert, um dann mit entgegengesetzter Komponente in der Feldrichtung wieder anzuwachsen.

Um diesen anschaulichen Sachverhalt mathematisch zu formulieren, wollen wir annehmen, wir befänden uns in einem Stadium der Ummagnetisierung, bei dem ein Bruchteil γ des Gesamtvolumens aus homogen in der einen, ein Bruchteil $1-\gamma$ aus homogen in der anderen Richtung magnetisierten Gebieten besteht und von den Randeffekten an den Grenzflächen absehen. Nach (13′) ist, wenn wir Eins gegen $Z/2$ vernachlässigen

$$\left(\frac{2\pi s}{h}\right)^2 \cong \left(\frac{Z}{2}\right)^2 - \frac{1}{2}\sum_{s\neq t} |\varphi_s \psi_t - \psi_s \varphi_t|^2.$$

Nun ist im Innern der einen Gebiete $\varphi = 1$, $\psi = 0$, im Innern der anderen $\varphi = 0$, $\psi = 1$. In der Summe $\sum_{s\neq t}$ sind also nur diejenigen Glieder zu nehmen, bei denen das Atom s in einem Gebiet der einen, das Atom t in einem Gebiet der anderen Sorte liegt. Die Gesamtzahl der Atome ist Z und wir erhalten mithin

$$\left(\frac{2\pi s}{h}\right)^2 \cong \left(\frac{Z}{2}\right)^2 - \gamma(1-\gamma)Z^2.$$

Sind die beiden Sorten in gleicher Stärke vertreten, d. h. ist $\gamma = {}^1/_2$, so wird also in der Tat $s = 0$ und die Verkleinerung des Vektors s ist mit einem unter Umständen verschwindend kleinen, nämlich nur von den Grenzflächen herrührenden Energieaufwand begleitet.

Akulov hat bereits ein derartiges Verhalten der Magnetisierung vermutet und mit dem Namen „Schrumpfprozeß" versehen. Allderdings scheint uns die Bezeichnungsweise, solange man nicht an die dem Schrumpfprozeß notwendig zugrunde liegende Ausdehnung von Magneti-

sierungskeimen denkt, insofern unzweckmäßig, als sie mehr auf das mathematisch; Verhalten der ganz unanschaulichen Größe s, als auf den tatsächlichen physikalischen Vorgang der Ummagnetisierung hinweist.

Liegen nun durch innere Spannungen oder Verunreinigungen Störungen im Kristallaufbau vor, so können die Verhältnisse ganz anders liegen, als beim idealen Einkristall. Solange allerdings die einheitlich ausgebildeten Gebiete noch so groß sind, daß sie mit beträchtlicher Wahrscheinlichkeit einen oder mehrere Ummagnetisierungskeime enthalten, wird auch hier noch keine Remanenz auftreten. Dies dürfte z. B. der Fall bei dem polykristallinen sogenannten „weichen Eisen" sein.

Wenn aber die Störungen so zahlreich sind, daß sie die wenigen Ummagnetisierungskeime enthaltenden Bezirke ganz gegen ihre Umgebung abgrenzen, so werden sich die Keime zwar innerhalb eines Gebietes zunächst ausdehnen; sobald aber durch die Störung zum Weiterschieben der Grenzfläche eine gewisse Energie aufgebracht werden muß, wird diese stehenbleiben, und erst, wenn das äußere Feld stark genug ist, um die Energieschwelle zu überwinden, wird ein Barkhausensprung stattfinden, indem die Grenzfläche sich über einen oder mehrere Bezirke verschiebt, wobei immer an den Stellen kleinerer potentieller Energie eine irreversible Wärmeabgabe stattfindet. Dabei können die Störungen in zwei prinzipiell verschiedenen Weisen eine Rolle spielen.

Zunächst können, ähnlich wie in der von Becker diskutierten Weise, die Verzerrungen örtlich verschiedene Richtungen leichtester Magnetisierung schaffen.

Wir hatten bisher nur den einfachsten, z. B. beim hexagonalen Gitter des Kobalts vorliegenden Fall betrachtet, wo nur *eine* Richtung leichtester Magnetisierbarkeit vorliegt. Praktisch wichtiger ist der z. B. bei den kubischen Gittern von Eisen oder Nickel vorkommende Fall, wo *mehrere* gleichberechtigte Richtungen vorkommen. So sind im undeformierten Eisenkristall die Achsen (1, 0, 0); (0, 1, 0) und (0, 0, 1) gleichberechtigte Richtungen leichtester Magnetisierbarkeit.

Hier hat man offenbar nicht nur das Fortschreiten der Grenzflächen zwischen Gebieten entgegengesetzt gerichteter Magnetisierung zu untersuchen, sondern auch zwischen solchen, in denen sich die Richtung der Magnetisierung um 90° unterscheidet.

Wir wollen hier als einfaches Beispiel den Fall betrachten, wo das äußere Feld in der (0, 0, 1)-Richtung wirke und die kristallographischen Hauptachsen als Achsen unseres Koordinatensystems wählen.

Solange der Kristall undeformiert ist, sind sowohl x-, wie y-, wie z-Richtung Richtungen leichtester Magnetisierbarkeit, und wir dürfen etwa annehmen, daß ein Gebiet I bereits in der Feldrichtung, ein Gebiet II aber noch senkrecht dazu, etwa in der y-Richtung magnetisiert sei. Ohne Deformation des Kristalls wird nun die Ummagnetisierung, d. h. das Vorschieben der Grenzfläche F zwischen I und II in der x-Richtung keinen Energieaufwand bedingen, da ja die Energie pro Volumeneinheit für die beiden Richtungen dieselbe ist.

Fig. 2.
↑ = parallel zum Felde magnetisiert,
⊕ = senkrecht zum Felde magnetisiert.

Wir wollen nun annehmen, daß für $x > 0$ eine lokale Dehnung des Kristalls in der y-Richtung vorliege. Diese wird natürlich nicht plötzlich einsetzen, und wir wollen der Einfachheit halber annehmen, daß ihr Anstieg linear in der x-Richtung erfolge. D. h. wir wollen annehmen (vgl. die Bezeichnungsweise von Becker, l. c.):

$$\left.\begin{aligned} A_{22} &= 0, && \text{für} \quad x < 0, \\ A_{22} &= \alpha x, && \text{für} \quad 0 < x < \Delta, \\ A_{22} &= \alpha \Delta, && \text{für} \quad x > \Delta, \\ A_{11} &= A_{33} = A_{12} = A_{23} = A_{31} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

Für $x = 0$ bedeutet nun das Umklappen der Magnetisierung aus der y- in die z-Richtung nach Becker einen Energieverlust

$$\Delta U = 6 S I^2 A_{22} \tag{46}$$

pro Volumeneinheit[1]). Dieser muß offenbar durch das äußere Feld kompensiert werden, d. h. die Gleichgewichtslage der Fläche F bestimmt sich aus der Gleichung

$$6 S I^2 \alpha x = H I \tag{47}$$

$$x = \frac{H}{6 S I \alpha}. \tag{48}$$

Solange $x < \Delta$, d. h.

$$H < H_c = 6 S I \alpha \Delta, \tag{49}$$

[1]) Berechnet man ihn aus der reinen Dipolwechselwirkung, so wird für Eisen S 0,4, für Nickel S 0,6. Dagegen liefert empirisch die Magnetostriktion für Fe einen dreimal größeren, für Ni sogar einen negativen Wert von S. Auf diese Diskrepanz mit der Erfahrung hat schon Becker hingewiesen. Wir möchten vermuten, daß ähnlich, wie für die Erklärung der Anisotropie (vgl. F. Bloch u. G. Gentile, l. c.) neben den Dipol- noch die Wechselwirkungen zwischen Spin und Bahn berücksichtigt werden müssen, um die tatsächlichen Verhältnisse zu verstehen.

erscheint die Fläche F „quasielastisch" an die Ruhelage $x = 0$ gebunden[1]) und man sieht auf diese Weise eine mögliche Erklärung für die bei schwachen Feldern auftretenden reversiblen Magnetisierungsprozesse mit endlicher Anfangssuszeptibilität. Sei O die gesamte Oberfläche pro Volumeneinheit der Grenzflächen der betrachteten Art, so bewirkt infolge des hier diskutierten Verschiebungsprozesses ein äußeres Feld H nach (48) ein Anwachsen der Magnetisierung pro Volumeneinheit um

$$\Delta M = O x I = \frac{O H}{6 S \alpha},$$

d. h. man erhält so eine Anfangssuszeptibilität

$$\chi_0 = \frac{\Delta M}{H} = \frac{O}{6 S \alpha}.$$

Natürlich hätte man, um die tatsächliche Anfangssuszeptibilität zu erhalten, noch über die verschiedenen Werte von α, sowie über die verschiedenen möglichen Lagen der kristallographischen Achsen und der Flächen F gegenüber dem äußeren Feld zu mitteln, von denen der oben besprochene nur einen ganz speziellen Fall darstellt. Es lohnt sich wohl kaum, ohne eine genauere Kenntnis der im Kristallinnern vorliegenden Verzerrungen näher auf diesen Punkt einzugehen. Jedenfalls möchten wir bemerken, daß im Gegensatz zu der von Becker diskutierten Drehvorstellung bei uns die Anfangssuszeptibilität nicht durch die Deformation selbst, sondern vielmehr durch ihren Gradienten, bzw. die Größe α, bestimmt wird.

Die Koerzitivkraft (49), nach deren Überschreiten durch das äußere Feld H das Gebiet II im oben diskutierten Beispiel in einem Barkhausensprung umklappt, ist von derselben Größenordnung, wie bei Becker, wenn man die Verzerrung $\alpha \Delta$ der bei ihm auftretenden mittleren Verzerrung Δ größenordnungsmäßig gleichsetzt. Indessen würde auch hier, im Gegensatz zu Becker, eine homogene Deformation keineswegs ein Anwachsen der Koerzitivkraft bedingen und auch die Experimente zeigen (vgl. z. B. Sixtus und Tonks, S. 956, l. c.), daß ein solches im allgemeinen nicht auftritt.

Wir möchten hier noch auf einen zweiten Umstand aufmerksam machen, durch den innere Störungen dem Ausbreiten der Grenzflächen verschieden magnetisierter Gebiete ein Hindernis bereiten können, der auch dann noch

[1]) Die hier skizzierte spezielle Möglichkeit einer Verknüpfung der „quasielastischen Bindungsenergie" der Grenzfläche mit der Spannung ist zuerst von Becker in einer Diskussion bemerkt worden. Überhaupt möchte ich hier manche interessante Diskussionen über Remanenzfragen mit Herrn Prof. R. Becker, sowie den Herren F. Preisach und M. Kersten dankend erwähnen.

Remanenz und endliche Anfangssuszeptibilitäten hervorrufen kann, wenn etwa durch starken äußeren Zug bereits alle Richtungen leichtester Magnetisierbarkeit im Kristall praktisch zusammenfallen.

Wir haben gesehen, daß die Energie pro Flächeneinheit einer Grenzschicht im störungsfreien Kristall nach (43) gegeben ist durch

$$\Delta E \cong \frac{C}{a^3}\,\delta, \tag{50}$$

und die Dicke der Schicht durch

$$\delta \cong a\sqrt{\frac{J}{C}}. \tag{51}$$

Nehmen wir nun an, daß an einer Stelle im Kristall der Verband der Atome etwa durch eine lokale Dehnung gelockert sei. Das Austauschintegral wird ziemlich empfindlich von dem Abstand der Atome abhängen und jedenfalls an dieser Stelle kleiner sein. Liegt nun die Grenzschicht zwischen zwei entgegengesetzt magnetisierten Gebieten an einer solchen Stelle, so kann sie dort wesentlich schärfer sein, als im übrigen Kristall, d. h. nach (51) wird durch das Kleinerwerden des Austauschintegrals die Dicke δ und damit nach (50) auch die Energie ΔE pro Flächeneinheit der Grenzschicht kleiner, und es muß wieder erst durch das äußere Feld die nötige Energie aufgebracht werden, um das Weiterschieben der Grenzfläche in Gebiete größeren Austauschintegrals zu ermöglichen. Nimmt man, ähnlich, wie im obigen Beispiel an, daß innerhalb einer Schicht $\Delta \gg \delta$ der Verlauf des Austauschintegrals gegeben ist durch

$$\begin{aligned} J &= J_0, && \text{für} \quad x < 0, \\ J &= J_0 + \beta x, && \text{für} \quad 0 < x < 0, \\ J &= J_0 + \beta \Delta, && \text{für} \quad x > 0, \qquad (\beta \Delta \ll J_0), \end{aligned}$$

so sieht man leicht, daß die Koerzitivkraft, die zur Überwindung dieser Schicht nötig ist, gegeben ist durch

$$H_c = \frac{Ca}{\mu}\,\frac{\beta}{2}\sqrt{\frac{C}{J_0}}.$$

Es scheint, daß unter Umständen dieser Einfluß ebenso sehr von Bedeutung werden kann, wie der oben diskutierte. Auch hier wird natürlich für kleine Verschiebungen die Grenzfläche „quasielastisch" an ihre Gleichgewichtslage gebunden sein. Leider erlauben auch hier die komplizierten Verhältnisse keinen direkten Vergleich mit der Erfahrung.

Wir wollen hier noch eine Abschätzung geben, wie klein die einheitlich und störungsfrei ausgebildeten Gebiete etwa sein müssen, ehe man Remanenz

erwarten darf. Nehmen wir an, daß wie bei den Einkristallen von Kaya, schon in sehr schwachen Feldern das Gesamtvolumen der Ummagnetisierungskeime noch etwa 10% des Kristallvolumens ausmacht, und daß es hauptsächlich von den kleinstmöglichen Ummagnetisierungskeimen mit dem ungefähren Volumen δ^3 herrührt. Dann wäre also schon in einem Gebiet mit den Lineardimensionen $\delta \sqrt[3]{10} \cong 2\,\delta$ mit merklicher Wahrscheinlichkeit ein Ummagnetisierungskeim zu erwarten, d. h. die Kristallstörungen dürften im Mittel nicht mehr als etwa 60 Atomabstände voneinander entfernt sein, ehe man Remanenz erwarten könnte. Freilich können wir uns in dieser Abschätzung leicht um einen Faktor 10 bis 100 geirrt haben, da es möglich ist, daß doch erst größere Gebiete brauchbare Ummagnetisierungskeime abgeben können, und ihre Zahl exponentiell mit der Größe abnimmt.

Jedenfalls müßten wir erwarten, daß mit abnehmender Temperatur immer mehr auch Kristalle mit weiter entfernten Störungsstellen Remanenz zeigen müßten. Es wäre deshalb interessant, wenn man experimentell die Remanenzerscheinungen auch bei tieferen Temperaturen genauer untersuchen würde.

Herrn Prof. Heisenberg sei an dieser Stelle herzlich für manche Diskussionen gedankt. Ebenso danke ich dem Brügger-Fonds der Stadt Zürich sowie dem Hochschulstipendienfonds des Kantons Zürich für die Ermöglichung meines Aufenthaltes in Leipzig während des Entstehens dieser Arbeit.

Leipzig, Institut für theoretische Physik der Universität.

Die $g(I)$-Faktoren der Kerne Chlor, Phosphor und Aluminium.

Von **S. Tolansky**, zurzeit Berlin-Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanstalt.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1931.)

Linien der Spektren Cl II, P II, Al I, Al II, an denen s-Elektronenterme beteiligt sind, und die in einer Hohlkathodenentladung bei Kühlung mit flüssiger Luft auftreten, wurden mit hohem Auflösungsvermögen auf Feinstruktur geprüft. Die einzige Andeutung einer Struktur, die gefunden wurde, war eine geringe Verbreiterung der Linien. Da alle untersuchten Atome ungerade Atomnummer haben, haben sie wahrscheinlich ein Kernmoment. Es wird daraus geschlossen, daß die $g(I)$-Faktoren der Kerne 27, 31, 35, 37 abnormal klein sind. Zusammen mit der Ungültigkeit der Beziehung, daß das Verhältnis der Intervallfaktoren der Multiplettaufspaltung zu denen der Feinstruktur gleich $g(I)/Z_i$ sein sollte, sprechen diese Tatsachen für die Annahme, daß die magnetischen Kernmomente nicht auf dem Protonenspin allein beruhen, sondern daß wahrscheinlich etwas Ähnliches wie Bahnbewegung im Kern hinzutritt.

Für das Fehlen jeder beobachtbaren Feinstruktur auch in den auf s-Elektronen aufgebauten Termen eines Atoms, von dem man weiß, daß es ein Kernmoment hat, kann der eine oder mehrere der folgenden Gründe verantwortlich gemacht werden.

a) Die restlichen Elektronen der betreffenden Konfiguration können die Wirkung des s-Elektrons kompensieren, das bedeutet eine für die Feinstruktur ungeeignete Konfiguration.

b) Man kann annehmen, daß die Aufspaltungsfaktoren der Feinstruktur von den Faktoren der Grobstrukturmultipletts abhängen und daher unter Umständen klein ausfallen.

c) Der $g(I)$-Faktor des Kernspins kann einen sehr kleinen Wert haben.

In zwei von den in dieser Arbeit betrachteten Fällen kann der Grund a) nicht in Frage kommen, da die meisten der zur Beobachtung kommenden Terme einer für die Erzeugung von Feinstrukturen günstigen Elektronenkonfiguration entspringen. Was den Punkt b) betrifft, so ergibt die Ableitung des Verhältnisses von Aufspaltungsfaktor der Feinstruktur zu Aufspaltungsfaktor der Grobstruktur durch L. Pauling und S. Goudsmit (Structure of Line Spectra, 1931) den Ausdruck $g(I)/Z_i$ für ein tieftauchendes s-Elektron. Z_i ist die wirksame Kernladung im inneren Teil der Bahn. Wendet man diese Formel auf bekannte Fälle an, so findet man, daß sie nicht allgemein gültig ist. Sie gibt angenähert die richtige Größenordnung in den Fällen Bi I, Br I, J I; die berechneten Werte für Hg I, Cd I, Tl I und Mn I sind aber viel zu klein. Ein extremer Fall ist Mn I, wo für eine

bestimmte Konfiguration der beobachtete Intervallfaktor etwa 300 mal so groß ist, wie man aus der Grobstrukturaufspaltung nach der Formel berechnet. Bei der Berechnung dieses Verhältnisses wird angenommen, daß nur der Protonenspin zum magnetischen Moment des Kerns beiträgt. Experimentell ist festgestellt, daß weitgetrennte Feinstrukturen auftreten können, wenn die Grobstruktur der Multipletts ganz eng ist. In allen obengenannten Fällen ergab die Berechnung nach der einfachen Theorie einen zu kleinen Feinstrukturintervallfaktor.

Wenn man dann weiß, daß ein Atom einen Kernspin besitzt (z. B. aus Bandenspektren), und wenn geeignete Konfigurationen beobachtet werden, die s-Elektronen enthalten und Grobstrukturmultipletts von geeignet großer Aufspaltung liefern, so sollte man das Auftreten von Feinstrukturen erwarten. Beobachtet man aber unter diesen Bedingungen keine Feinstrukturen, so muß man schließen, daß der g (I)-Faktor abnormal klein ist. Diese Überlegungen werden im folgenden auf Chlor, Phosphor und Aluminium angewandt werden.

Chlor. In einer kürzlich in der Zeitschrift für Physik[1]) erschienenen Arbeit wurde gezeigt, daß die beiden Isotopen von Chlor, Cl_{35} und Cl_{37}, wahrscheinlich kleine g (I)-Faktoren besitzen. Der Kernspin von Cl_{35} wurde von Elliot[2]) zu $^5/_2$ angegeben nach Messungen am Intensitätswechsel der Banden Cl_{35-35}. Die starken Linien $4s\,{}^5S_2 - 4p\,{}^5P_{123}$, $4s\,{}^3D_3 - 4p\,{}^3P_2$ und $4s\,{}^3S_1 - 4p\,{}^3P_2$ von Cl II wurden mit Hilfe eines Fabry-Perot-Etalons bei Plattenabständen von 8, 12, 20 und 35 mm untersucht. Lichtquelle war eine Hohlkathode mit Kühlung in flüssiger Luft. Alle Linien wurden einfach gefunden bis auf eine Isotopenverschiebung. Der Kernspin hat als einzige Wirkung eine geringe Verbreiterung der Linien zur Folge. Ein Vergleich mit den beobachteten Feinstrukturen in Br I und J I[3]), Br II (beobachtet vom Verfasser) und J II[4]), bei denen die Elektronenkonfigurationen dieselben sind wie bei Cl I und Cl II, zeigte, daß die Feinstrukturen in Cl II abnormal eng sind, da die Multiplettaufspaltung ziemlich breit ist (gleiche Größenordnung wie Mn I). Es muß daraus geschlossen werden, daß der g (I)-Faktor von Cl_{35} abnormal klein ist. Das Fehlen von Strukturen in den von Cl_{37} herrührenden Linien deutet ebenfalls einen kleinen g (I)-Faktor an. Dies kann durch die Annahme erklärt werden, daß der Kern 37 durch Anlagerung von zwei Protonen

---

[1]) S. Tolansky, ZS. f. Phys. **73**, 470, 1931.
[2]) A. Elliot, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 68, 1930.
[3]) S. Tolansky, Proc. Roy. Soc. London, im Druck.
[4]) R. W. Wood u. M. Kimura, Astrophys. Journ. **46**, 181, 1917.

aufgebaut wird, deren Spinvektoren entgegengesetzt gerichtet sind, so daß der resultierende g (I)-Faktor von 37 praktisch identisch ist mit dem von 35.

Phosphor. Das nächste ungerade Atom bei 35, das sich zur Prüfung eignet, ist Phosphor mit dem Atomgewicht 31,02. (Das Schwefelisotop 33 ist in Schwefel nur zu 1% vorhanden.) Phosphor hat nur ein Isotop, 31, und eignet sich daher gut zur Untersuchung auf Feinstruktur. Die starken P II-Linien werden emittiert, wenn ein Stück Phosphor in eine Hohlkathodenentladung in Helium gebracht wird. Die Kathode wurde mit flüssiger Luft gekühlt und die Linien auf Feinstruktur untersucht mit einem versilberten Fabry-Perot-Etalon (von Ritschl versilbert). Im ganzen wurden 30 Linien untersucht. Etwa die Hälfte von diesen wurde von Bowen[1]) eingeordnet und gehört zum P II-Spektrum. In Tabelle 1 ist das theoretische und gefundene Termschema angegeben.

Tabelle 1. Terme von P II.

Elektronenkonfigurationen	Terme
$3s^2\ 3p^2$	$^3P\quad ^1S\quad ^1D$
$3s\ \ 3p^3$	$^5S\quad ^3(SPD)\quad ^1(PD)$
$3s^2\ 3p\ 4s$	$^3P\quad ^1P$
$3s^2\ 3p\ 4p$	$^3(SPD)\quad ^1(SPD)$
$3s^2\ 3p\ 4d$	$^3(PDF)\quad ^1(PDF)$
usw.	

Die meisten starken Linien, die im Sichtbaren liegen, gehören zur $3s^2\ 3p\ 4s$-Konfiguration. Die hier auf Feinstruktur beobachteten Linien enthält Tabelle 2. Die Belichtungszeiten lagen zwischen 10 Minuten und

Tabelle 2. Beobachtete Linien des P II-*Spektrums.*

I	λ	Termkombinationen	I	λ	Termkombinationen
8	6088		8	5253,6	
4	6042		7	4969,8	$4p\ ^3D_3 - 5s\ ^3P_1$
4	6033		7	4943,6	$4p\ ^3D_3 - 5s\ ^3P_2$
8	6022		4	4935,7	
5	5588,5	$4p\ ^3S_1 - 5s\ ^3P_2$	4	4927,3	$4p\ ^3D_1 - 5s\ ^3P_1$
5	5583,5	$4p\ ^3P_2 - 5s\ ^3P_1$	5	4854,9	
7	5499,9		5	4792,2	
5	5483,8	$4p\ ^3P_0 - 5s\ ^3P_1$	6	4727,6	
6	5450,9	$4p\ ^3P_2 - 5s\ ^3P_1$	6	4679,1	$4p\ ^3S_1 - 4d\ X_0$
7	5426,1	$4s\ ^3P_2 - 4p\ ^3P_2$	6	4658,3	
7	5387,1	$4s\ ^3P_1 - 4p\ ^3P_1$	5	4626,8	$4p\ ^3S_1 - 4d\ X_1$
7	5344,9	$4s\ ^3P_0 - 4p\ ^3P_1$	8	4602,1	
8	5296,3	$4s\ ^3P_2 - 4p\ ^3S_1$			

[1]) I. S. Bowen, Phys. Rev. **29**, 510, 1927.

2 Stunden, wenn Agfa Andresa und Ilford Soft Gradation Platten benutzt wurden. Die Wellenlängen und Intensitäten wurden von Geuter[1]) genommen. 13 dieser Linien sind dem P II zugeordnet. Zweifellos gehören einige der übrigen Linien zum P I-Spektrum. Wie man sieht, sind an 11 der beobachteten Linien folgende Tripletterme beteiligt. Die Multiplettaufspaltungen sind in cm^{-1} angegeben.

In Fig. 1 ist nach der Vektormethode, die von White und Ritschl[2]) so erfolgreich angewandt wurde, dargestellt, wie die Kopplungsprozesse für die $^3P_{012}$-Terme von P II verlaufen. Das Diagramm erklärt sich von selbst. Bei A sind die $^2P_{1/2\ 3/2}$-Terme von P III, die sich auf der Konfiguration $3\,s^2\,3\,p$ aufbauen, und bei B sind die s-Terme von P II, die man

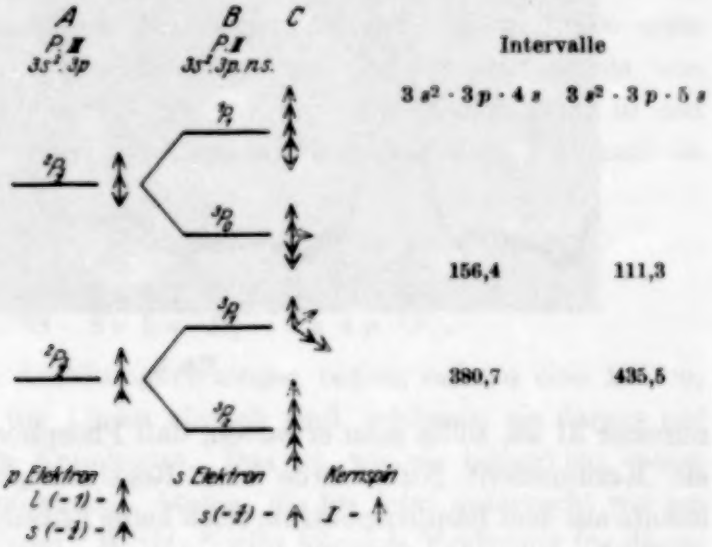


Fig. 1.

durch Hinzufügen eines s-Elektrons erhält. Bei C ist die Kopplung des unbekannten Kernspinvektors I dargestellt in der Stellung $\cos(IJ) = 1$. Man sieht, daß der $^3P_2$-Term normale, weitgetrennte Feinstrukturen zeigen sollte, da alle Vektoren parallel stehen. Der $^3P_1$-Term sollte normal mittelweit aufgespalten sein; $^3P_0$ bleibt einfach. Der $^1P_1$-Term ist nicht gefunden worden. [Es ist hier (LS) Kopplung in dem Diagramm benutzt.] Die Grobstruktur-Multiplettaufspaltungen sind rechts angezeichnet. Obgleich man Plattenabstände von 8, 12 und 20 mm benutzte, zeigen alle beobachteten Linien der Tabelle 2 keine Feinstruktur. Als einziger Effekt wurde bemerkt, daß einige Linien etwas breiter sind als andere. Die

[1]) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie Bd. 6, S. 246.
[2]) H. E. White u. R. Ritschl, Phys. Rev. **35**, 1146, 1930.

meisten Linien sind extrem scharf wie man an der Mikrophotometerkurve einer der Linien[1]) sehen kann (8 mm Etalon). Die Kurve ist in Fig. 2 wiedergegeben. Eine solche Kurve bei 20 mm Etalon zeigt nur ein Anwachsen in der Linienbreite. Die verschiedene Linienbreite und das Anwachsen der Breite mit wachsendem Plattenabstand zeigt, daß die Linien eine sehr geringfügige Struktur besitzen. Da die Atom-

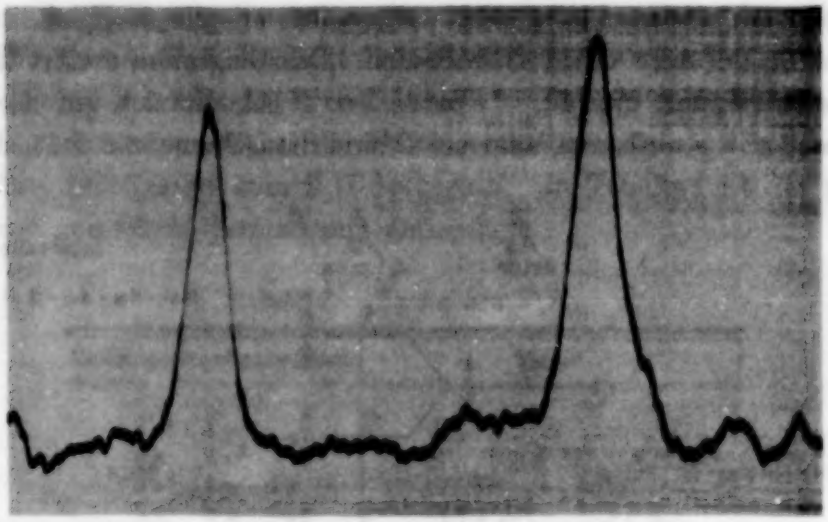


Fig. 2.

nummer 31 ist, sollte man erwarten, daß Phosphor einen Kernspin besitzt, ein Kernmoment Null würde eine Regelwidrigkeit darstellen. Leider konnte aus dem Bandenspektrum noch keine Entscheidung über die Existenz eines Kernmoments von Phosphor getroffen werden[2]). Tabelle 3 zeigt, daß die Grobstruktur-Intervallfaktoren ganz groß sind, z. B. viel größer

Tabelle 3. Beobachtete s-Terme von P II.

Konfiguration	Terme	Intervalle · cm^{-1}
$3s^2\ 3p\ 4s$	$^3P_2$	
		380,7
	$^3P_1$	
		156,4
	$^3P_0$	
$3s^2\ 3p\ 5s$	$^3P_2$	
		435,5
	$^3P_1$	
		111,3
	$^3P_0$	

[1]) Zwei Ordnungen sind gezeigt, die kleinen Maxima sind nur dem Plattenkorn zuzuschreiben.

[2]) Nur ist $^3/_2$ und 1 wahrscheinlich ausgeschlossen. Ich danke Dr. G. Herzberg für diese private Mitteilung.

als bei Mn I. Man kann daher nur schließen, daß das Fehlen einer merklichen Feinstruktur auf einem sehr kleinen $g\,(I)$-Wert des Phosphorkerns beruht.

Aluminium. Aluminium besitzt nur ein Isotop 27. (29 ist ein sehr schwaches Si-Isotop und kann daher nicht untersucht werden.) Linien von Al I, Al II, Al III wurden in einer Hohlkathode in Helium unter geeigneten Bedingungen untersucht. Die Spektren sind analysiert von Paschen[1]), und von Paschen und Sawyer[2]). Paschen beobachtet eine Duplizität der $4\,{}^3F_{432}$-Terme von Al II mit Aufspaltungen von 0,1 bis 0,49 cm^{-1}. Die Termserie, zu der diese Dubletts gehören, ist anormal stark entwickelt. Wie Schrödinger[3]) zeigte, beruht diese Erscheinung auf einem Resonanzeffekt. Paschen (nach mündlicher Mitteilung) ist der Ansicht, daß diese Verdopplung nicht von einem Kernspin herrührt, sondern vielleicht zu dem beobachteten Resonanzphänomen gehört. Die erste Untersuchung der Al I- und Al II-Linien auf Feinstruktur wurde von Gibbs und Kruger[4]) gemacht. Sie suchten nach Feinstruktur in den folgenden Linien, die in einer mit flüssiger Luft gekühlten Hohlkathode erscheinen:

Al I	λ 3944	$3\,p\ {}^2P_{1/2} - 4\,s\ {}^2S_{1/2}$,
Al I	λ 3961	$3\,p\ {}^2P_{3/2} - 4\,s\ {}^2S_{1/2}$,
Al II	λ 4226	$3\,s\ 4\,d\ {}^3D_3 - 3\,s\ 9\,f\ {}^3F_4$,
Al II	λ 4663	$3\,s\ 3\,d\ {}^1D_1 - 3\,s\ 4\,p\ {}^1P_1$.

Das von ihnen benutzte Auflösungsvermögen betrug nahezu eine Million, und da sie fanden, daß die Linien einfach sind, schlossen sie daraus auf ein Kernmoment Null für Aluminium. Das ist, wie sie bemerkten, gegen die Erwartung, da alle ungeraden Atome, die bis jetzt untersucht worden sind, einen Kernspin besitzen. White[5]) gibt folgende Erklärung für diesen Widerspruch. Er sagt, daß im Falle der Al I-Linien der Term $4\,s\ {}^2S_{1/2}$ keine sehr weitgetrennte Struktur zeigen sollte, da das 4 s-Elektron nicht sehr fest gebunden ist. Im Al II ist ein 3 s-Elektron am oberen und am unteren Terme beteiligt, daher kann der Intervallfaktor in beiden Termen nahezu gleich sein. Das hat zur Folge, daß alle starken diagonalen Linien zusammenfallen und eine einzige starke Linie bilden, während die nichtdiagonalen Linien relativ schwach sind. So schließt er, daß eine für den Nachweis einer Feinstruktur ungeeignete Elektronenkopplung vorliegt und daß vielleicht doch ein Kernmoment im Aluminium sein kann.

---

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **71**. 143, 537, 1923.
[2]) F. Paschen u. R. A. Sawyer, Ann. d. Phys. **84**, 1, 1927.
[3]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **77**, 43, 1925.
[4]) R. C. Gibbs u. P. G. Kruger, Phys. Rev. **37**, 657, 1931.
[5]) H. E. White, Phys. Rev. **37**, 1175, 1931.

Dieselben Linien, die Gibbs und Kruger beobachtet haben, wurden unter ähnlichen experimentellen Bedingungen noch einmal untersucht. Die Linien wurden photographiert mit einem Fabry-Perot-Interferometer bei Plattenabständen von 8, 12 und 20 mm. Es zeigte sich eine ganz eindeutige Verbreiterung mit wachsendem Plattenabstand, die zeigt, daß die Linien eine echte Struktur besitzen und daß Aluminium einen Kernspin hat. Es wurde versucht, dies an den starken Al III-Linien zu bestätigen, und es wurden zu dem Zweck die beiden Linien $4\,s\ {}^1S_0 - 4\,p\ {}^2P_{12}$ (λ 5722,6, λ 5696,5) untersucht. Diese Linien wurden gefunden und eingeordnet von Paschen (l. c.), der sie in einer kondensierten Entladung in der Hohlkathode erhielt. In der vorliegenden Arbeit wurde die Hohlkathode mit flüssiger Luft gekühlt. Die Linien wurden zwar beobachtet, waren aber leider stark verbreitert durch Starkeffekt. Es war gänzlich unmöglich zu sehen, ob eine enge Feinstruktur vorhanden ist, aber die ziemlich breite Verdopplung, die erwartet wurde, scheint nicht aufzutreten. Die Linien sind so breit, daß man keine sicheren Schlüsse von ihnen erhalten kann.

Indessen zeigt eine Betrachtung des Elektronensystems von Al II, daß bei dem hohen angewandten Auflösungsvermögen (nahezu zwei Millionen) die Linien mehr Struktur zeigen sollten als beobachtet wurde. Es wurde weiter die Linie λ 4663 stark überexponiert, so daß, wenn die Whitesche Erklärung richtig ist, die schwachen nicht diagonalen Linien erscheinen sollten. Nichts davon konnte beobachtet werden. Berücksichtigt man den nicht sehr stichhaltigen Beweis, der oben aus den Beobachtungen an Al III gegeben wurde, so scheint es, daß Al I, Al II, Al III nur sehr enge Feinstrukturen besitzen. Man kann daher vernünftigerweise schließen, im Hinblick auf die Resultate an Chlor und Phosphor, daß Aluminium einen ebenfalls sehr kleinen $g\,(I)$-Faktor besitzt. Es folgt aus diesen Ergebnissen, daß die Kerne 27, 31, 35, 37 alle einen anomal kleinen $g\,(I)$-Faktor haben. Diese Tatsache zusammen mit der anderen, daß die Formel $g\,(I)/Z_i$ nicht immer gültig ist, kann nur erklärt werden unter der Annahme, daß das magnetische Moment der Kerne nicht gänzlich dem Protonenspin zuzuschreiben ist. Es scheint, daß etwas Ähnliches wie Bahnbewegung der Protonen hinzugenommen werden muß. Im Falle der leichteren Elemente, die hier untersucht wurden, muß der Einfluß auf das resultierende magnetische Kernmoment, der hier passend als Bahnmoment bezeichnet ist, obwohl er nicht notwendig ein Bahnmoment zu sein braucht, entgegengesetzt dem Einfluß des Protonenspins gerichtet sein, so daß das resultierende magnetische Moment sehr klein ist. In den Fällen, wo die beobachteten

Intervallfaktoren viel größer sind als nach der Formel $g\,(I)/Z_i$ folgt, addieren sich wahrscheinlich die Wirkungen des Protonenspinmoments und des Bahnmoments.

Anhang bei der Korrektur. In einer neuen kurzen Mitteilung bemerken Jenkins und Ashley[1]), daß sie Intensitätswechsel in den P_2-Banden gefunden haben. Sie setzen entweder 2 : 1 oder 3 : 1 an und dies zeigt ganz deutlich, daß Phosphor einen Kernspin besitzt, wie hier angenommen ist.

Auch finden Loomis und Wood[2]) Intensitätswechsel in den K_2-Banden. Schüler und Brück[3]) untersuchten K I-Linien, und Frisch[4]) K II-Linien, indessen ist keine Feinstruktur gefunden worden. Daher scheint auch Kalium einen sehr kleinen $g\,(I)$-Faktor zu haben. Die folgenden Atome haben also kleine $g\,(I)$-Faktoren 27, 31, 35, 37, 39.

In der vorgenannten Arbeit bezüglich der Cl^+-Linien war ein Fehler unterlaufen. Das Isotopenmengenverhältnis war als 1,59 gegeben, sollte aber 3,35 sein. 1,59 ist das Mengenverhältnis der Cl_{35-35}- zu den Cl_{35-37}-Banden.

Ich möchte Herrn Dr. R. Ritschl für seine Hilfe im Schreiben dieser Arbeit und Herrn Präsident Dr. Paschen für nützliche und wertvolle Ratschläge meinen besten Dank aussprechen. Diese Arbeit wurde durch ein Earl Grey Memorial Fellowship des Armstrong College, Newcastle, England, ermöglicht.

Berlin-Charlottenburg, Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Laboratorium des Präsidenten, 20. Dezember 1931.

---

[1]) F. A. Jenkins u. M. Ashley, Phys. Rev. (2) **37**, 1712, 1931.
[2]) F. W. Loomis u. R. W. Wood, ebenda **38**, 854, 1931.
[3]) H. Schüler u. H. Brück, ZS. f. Phys. **58**, 735, 1929.
[4]) R. Frisch u. R. L. Kronig, Die Naturwissensch. **19**, 444, 1931.

Zur Frage der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Feldstärke in Steinsalzkristallen.

(Entgegnung auf die gleichnamige Arbeit von B. Hochberg[1]).

Von **Franz Quittner** in Moskau.

(Eingegangen am 22. Dezember 1931.)

Die *experimentellen* Ergebnisse Hochbergs über die Feldstärkenabhängigkeit des *Dauer*leitvermögens von Steinsalzkristallen verschiedener Entstehung und Vorgeschichte stimmen mit unseren früheren, sehr viel umfassenderen Resultaten überein. Die Aufklärung der von Hochberg behaupteten Diskrepanz zwischen den letzteren und den Leningrader Messungen beruht *nicht* auf einer Geltung des Ohmschen Gesetzes für Schmelzflußkristalle und hochgetemperte natürliche Kristalle, sondern darauf, daß die Leningrader Messungen an diesem Kristallmaterial bei zu hohen Versuchstemperaturen und viel zu geringen Feldstärken ausgeführt sind.

1. Übersicht. In der genannten Arbeit versucht Hochberg eine „Aufklärung" der von uns gemachten Beobachtungen über die Feldstärkenabhängigkeit des *Dauer*leitvermögens von Steinsalzkristallen, die aber größtenteils nicht in der von ihm zitierten Arbeit[2]), sondern in einer früheren, nicht zitierten Veröffentlichung[3]) enthalten sind. Vielleicht hängt damit zusammen, daß Hochberg durch die mitgeteilten Leitfähigkeitsmessungen an Kristallen verschiedener Entstehungsart Neues zur Beurteilung des Problems beizutragen meint. Die Leitfähigkeitsunterschiede von Steinsalzkristallen verschiedener Beschaffenheit bildeten aber geradezu einen der Ausgangspunkte unserer seinerzeitigen Untersuchungen[4]). Von einer noch zu erwähnenden, leider aufschlußlosen Einzelheit abgesehen, sind sämtliche Versuchsergebnisse Hochbergs durch unsere wesentlich umfassenderen Resultate vorweggenommen worden. Wenn seine Auffassung von der unsrigen verschieden ist, so beruht das, wie im folgenden gezeigt, teils auf der Unzulänglichkeit seiner Messungen, teils auf der Inkonsequenz der Diskussion ihrer Ergebnisse.

2. Experimentelle Tatsachen. Was Hochberg mitteilt, bestätigt zunächst durchweg unsere früheren Ergebnisse: die Leitfähigkeitserhöhung

---

[1]) B. Hochberg, ZS. f. Phys. **70**, 635, 1931.
[2]) O. Beran u. F. Quittner, ebenda **64**, 760, 1930.
[3]) F. Quittner, ebenda **56**, 597, 1929.
[4]) Erste Mitteilung: A. Smekal u. F. Quittner, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **9**, 37, 1928.

beim Tempern natürlicher Kristalle wurde schon seinerzeit beobachtet[1]), ebenso die Veränderung der Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens durch Tempern[2]) (Fig. 2 der Arbeit von Hochberg). Für die Tatsache, daß getemperte natürliche Kristalle eine geringere Feldstärkenabhängigkeit des Leitvermögens besitzen als ungetemperte, haben wir, wie jetzt auch Hochberg (Tabelle 1 und 2), eine ausführliche Meßreihe mitgeteilt[3]). Daß wir Messungen an Schmelzflußkristallen (aus Kahlbaum-NaCl) angestellt haben, wird von Hochberg überhaupt nicht erwähnt; die geringere Feldstärkenabhängigkeit ihrer Leitvermögen wurde von uns sogar bildlich dargestellt[4]) und bei 90° C bis zu Feldstärken von 107000 Volt/cm bestimmt. Wenn Hochberg demgegenüber für einen Schmelzflußkristall aus Kahlbaummaterial bei 150° C nur bis zu der fast zehnmal kleineren Feldstärke von 13000 Volt/cm mißt und dabei keine merkliche Leitfähigkeitszunahme findet, so besteht für diesen Meßbereich bei Berücksichtigung des Temperaturunterschiedes gleichfalls keine experimentelle Verschiedenheit. Hochberg hat schließlich noch einen aus der Lösung gezüchteten Steinsalzkristall untersucht, ein Material, das uns nicht zur Verfügung stand. Dieser Kristall von auffallend hohem Leitvermögen mit deutlicher Feldstärkenabhängigkeit ergab nach dem Tempern innerhalb des geringen Feldstärkenbereichs bis 16000 Volt/cm nur mehr eine „sehr geringe" Leitfähigkeitszunahme mit der Feldstärke — nicht anders als getemperte natürliche Kristalle in so schmalem Feldstärkenbereich.

3. Die Ungültigkeit des Ohmschen Gesetzes bei Schmelzflußkristallen. Als wesentlichste Folgerung aus seinen soeben wiedergegebenen Versuchsresultaten behauptet Hochberg ganz allgemein die Feldstärkenunabhängigkeit des Leitvermögens der Schmelzflußkristalle oder natürlicher, in der Nähe der Schmelztemperatur getemperter NaCl-Kristalle. Für die letzteren besteht bei Hochberg überhaupt kein negativer experimenteller Beleg, für erstere ruht die Behauptung auf einer einzigen Meßreihe (vier Meßpunkte) innerhalb des sehr knappen Feldstärkenbereichs bis 13000 Volt/cm! Unsere erwähnten Messungen bis zu 107000 Volt/cm aus dem Jahre 1929 zeigen, daß die Behauptung der Feldstärken*un*abhängigkeit ganz willkürlich und *unzutreffend* ist. Daß das Dauerleitvermögen auch der Schmelzflußkristalle reelle Abweichungen vom Ohmschen Gesetz zeigt,

---

[1]) F. Quittner u. A. Smekal, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 162, 1929.
[2]) Vgl. ZS. f. Phys. **64**, 760, 1930, Tabelle 6; ferner F. Quittner, ebenda **68**, 796, 1931, Tabelle 1 und 2, sowie Fig. 2.
[3]) Vgl. ebenda **64**, 760, 1930, Kristall VIII und VIIIa.
[4]) Siehe ebenda **56**, 597, 1929, Fig. 4, 5.

wurde von mir nicht nur an *zehn* verschiedenen Schmelzflußkristallen immer wieder bestätigt[1]), sondern auch bei Messungen von Goldhammer[2]) an Göttinger Schmelzflußkristallen festgestellt.

Wie schon an anderer Stelle ausführlich betont wurde[3]), muß bei allen Versuchen zur Nachprüfung des Ohmschen Gesetzes vollständige Klarheit über die Größe des zu messenden Effektes und ihre Abhängigkeit von den Versuchsparametern herrschen. Die von uns seinerzeit näher verfolgte *Temperatur*abhängigkeit der Feldstärkenabhängigkeit des Leitvermögens hat Hochberg gänzlich unbeachtet gelassen, obgleich sie auch bei seinen Messungsergebnissen an natürlichen Kristallen in Erscheinung tritt. Eine quantitative Aussage über Feldstärkenabhängigkeit kann daher überhaupt nur einen bestimmten Sinn haben, wenn sie eine Temperaturangabe und eine Mitteilung der Meßgenauigkeit enthält.

Unsere seinerzeitigen Versuchsresultate konnten dahin zusammengefaßt werden, daß *höhere Leitvermögen* stets mit *geringeren Feldstärkenzunahmen der Leitfähigkeit* verbunden sind, sowohl für den gleichen Kristall bei verschiedenen Temperaturen, wie für die Unterschiede individueller Kristalle bei gleicher Temperatur. *Die Verschiedenheit der Feldstärkenabhängigkeit von Kristallen* verschiedener Entstehung und Vorgeschichte *ist daher auf gleiche spezifische Leitvermögen zu beziehen*, nicht auf angenähert gleiche Temperaturen, wie das stillschweigend bei Hochberg geschieht. Die geringere Feldstärkenabhängigkeit des Leitvermögens der Schmelzflußkristalle und getemperter natürlicher Kristalle gegenüber dem Verhalten ungetemperter natürlicher Kristalle in gleicher Temperatur beruht zunächst einfach auf dem größeren Leitvermögen der ersteren. Um auch bei ihnen eine möglichst große Feldstärkenabhängigkeit feststellen zu können, sind *möglichst tiefe Meßtemperaturen* aufzusuchen; wirklich auffallende Effekte werden auch hier nur bei genügend genauen Beobachtungen über ein *genügend ausgedehntes Feldstärkenintervall* zu erwarten sein. Bei Hochbergs Messungen an Schmelzflußkristallen ist die Meßtemperatur (148° C) verhältnismäßig hoch, das Feldstärkenintervall (13000 Volt/cm) gering; bei

[1]) Dazu kommen noch *acht* von mir untersuchte KCl-Schmelzflußkristalle, von denen sieben in ZS. f. Phys. **56**, 597, 1929 als natürliche bezeichnet sind. Herrn Prof. Obreimow verdanke ich die freundliche Mitteilung, daß die von B. Halle-Berlin als natürliche Kristalle bezeichneten in Wirklichkeit Schmelzflußkristalle waren.

[2]) A. D. Goldhammer, ZS. f. Phys. **57**, 173, 1929; hierzu auch ebenda **64**, S. 774, Anm. 1.

[3]) Vortrag auf der allrussischen Konferenz für Isolationsmaterial, Moskau, Februar 1931, erscheint demnächst im Journal für experimentelle und theoretische Physik (russisch).

unseren Messungen waren viel günstigere Bedingungen verwirklicht (90° C, 107000 Volt/cm), so daß auch bei den Schmelzflußkristallen gut meßbare Abweichungen vom Ohmschen Gesetz auftraten.

4. Ungültigkeit des Ohmschen Gesetzes und chemische Reinheit des Kristallmaterials. Wie schon früher mehrfach betont worden ist, kann das Bestehen von „Tempereffekten" bei *unverformten* regulären Kristallen mit langsamer Selbstdiffusion als sicheres Kriterium für das Vorhandensein und die Wirksamkeit von Verunreinigungsatomen im Kristall angesehen werden. Bei stark verfestigten Kristallen, wie z. B. dem von Hochberg benutzten natürlichen Steinsalz aus Bachmut, kommt ein durchaus gleichwertiger Effekt hinzu, der von der thermischen Beseitigung der Verformungswirkungen, d. h. mechanischer Unvollkommenheiten des Kristallmaterials herrührt. Die von verschiedenen Seiten vermutete gleichmäßigere Verteilung der Verunreinigungsatome im hochgetemperten Kristall ist von Rexer durch ultramikroskopische Versuche wirklich nachgewiesen worden[1]) und kann quantitativ am unmittelbarsten auf photochemischem Wege erfaßt werden[2]). Die Ansicht Hochbergs, daß die gleichzeitigen Veränderungen des Leitvermögens getemperter Kristalle und seiner Feldstärkenabhängigkeit mit räumlichen Verteilungsänderungen der Fremdatome zusammenhängen, entspricht demnach durchaus der bestehenden gesicherten Auffassung von diesen Erscheinungen, sofern noch die Mitwirkung der Entfestigungsvorgänge gebührende Berücksichtigung erfährt. Ebenso ist schon *vor* Hochberg als wesentlich hervorgehoben worden, daß eine merkliche Feldstärkenabhängigkeit nur bei solchen Leitvermögen gefunden wird, deren Ausmaß durch thermische (und ebenso mechanische!) Beeinflussung verändert werden kann[3]); daß dies für das Leitvermögen aller, auch der mechanisch und chemisch vollkommensten NaCl-Kristalle für ein bestimmtes Temperaturgebiet zutrifft, hat Hochberg allerdings nicht erwähnt und experimentell auch gar nicht überprüft.

Hochberg scheint nämlich seine Schmelzflußkristalle für rein und die wenigen daran bestimmten Leitfähigkeitsdaten als allein maßgebend für den „Mechanismus der Leitfähigkeit reiner Kristalle" anzusehen. Nun sind aus besonders gereinigtem NaCl-Material hergestellte Schmelzflußkristalle naturgemäß wesentlich weniger verunreinigt als Kristalle natür-

[1]) E. Rexer, Phys. ZS. **32**, 215, 1931; vgl. ferner R. Matthäi, ZS. f. Phys. **68**, 85, 1931.

[2]) A. Smekal, Vortrag am 8. Intern. Kongreß f. Photographie, Dresden, August 1931.

[3]) A. Smekal, Phys. ZS. **31**, 809, 1930; vgl. auch ZS. f. Phys. **64**, S. 776.

licher Entstehung, aber das Ausgangsmaterial enthält nach den Analysenergebnissen der Herstellerfirmen immer noch mehrere Hundertstel Mol-% Fremdsubstanz. Hierzu kommen bei der Kristallisation aus der Schmelze noch Verunreinigungen aus dem Tiegelmaterial. Benutzt man, wie bei Hochberg, Platintiegel, so kann man ultramikroskopisch ein farbenprächtiges Platinsol im Kristall sehen[1]). Daß in Leningrader NaCl-Schmelzflußkristallen in Schmelzpunktnähe merkliche Mengen eutektischer Schmelzeinschlüsse vorhanden sind, kann übrigens durch Vergleich der von Hochberg und Walther mitgeteilten Leitfähigkeitsmessungen an solchen Kristallen[2]) mit den bisherigen Leitfähigkeitsmessungen an Steinsalz in hoher Temperatur direkt erschlossen werden[3]). Die Behauptung, daß das Leitvermögen solchen Materials, insbesondere die daran bei 150° C bis 13000 Volt/cm gefundene Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes, irgend etwas für die „Leitfähigkeit reiner Kristalle" zu besagen habe, ist demnach sicherlich unbegründet. Das gleiche gilt offenbar von genügend hochgetemperten natürlichen Kristallen: da die Kristalle durch das Tempern nicht reiner werden, sondern nur eine andere räumliche Verteilung ihrer Beimengungen eintritt, ist auch hier ein Rückschluß auf das „Leitvermögen reiner Kristalle" unausführbar.

Wäre es möglich, absolut reine Steinsalzkristalle herzustellen, dann könnten darin immer noch mechanische Störungen und Wachstumsfehler vorhanden sein und zu einem feldstärkenabhängigen Leitfähigkeitsanteil Veranlassung geben. Eine exakte Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für ganz beliebige Temperaturgebiete ist mit Smekal wohl nur für die Leitfähigkeitseigenschaften des idealen Kristallgitters zu vermuten, bzw. für den „Gitterionen"anteil des Leitvermögens der wirklichen, unvollkommenen Kristalle[4]).

5. Zur Deutung der Abweichungen vom Ohmschen Gesetz im Realkristall. Hochberg hat keinerlei Messungen über die in seinen Kristallen auftretenden Gegenspannungen angestellt, kann demnach von seinen feldstärkenabhängigen *Dauer*leitvermögen nicht zu den *wahren Leitvermögen* übergehen, deren Bestimmung von uns erstmalig durch ein exaktes Meßverfahren ermöglicht worden war[5]). Offenbar stützt er sich auf unsere damaligen Resultate, wenn er die *Feldstärkenabhängigkeit auch der wahren Leitvermögen* durch Stoßionisationsvorgänge an den Verunreinigungsstellen der Kristalle zu deuten versucht. Es ist auch unsere Meinung, daß

[1]) A. Edner, ZS. f. Phys. **73**, 623, 1932, § 3c.
[2]) B. Hochberg u. Ant. Walther, ebenda **64**, 392, 1930.
[3]) Der Hinweis hierauf wurde mir von Herrn Prof. Smekal mitgeteilt.
[4]) Siehe A. Smekal, Phys. ZS. **31**, 809, 1930; ZS. f. phys. Chem. (Bodenstein-Festband) 1931, S. 443.
[5]) O. Beran u. F. Quittner, ZS. f. Phys. **64**, 760, 1930.

hier eine besondere Rolle der Kristallbaufehler in Betracht zu ziehen ist. Doch sei hier daran erinnert, daß eine der frühesten Theorien zur Erklärung der Ungültigkeit des Ohmschen Gesetzes bei festen Dielektriken die Stoßionisationsannahme[1]) war, die indes durch Schiller widerlegt worden ist[2]). Die daraufhin von Joffé und seiner Schule vertretene Theorie eines konstanten wahren Widerstandes wurde hinfällig gemacht durch unseren eben erwähnten Nachweis der Ungültigkeit des Ohmschen Gesetzes auch für die wahre Leitfähigkeit. Die vorstehenden Betrachtungen zeigen, daß diese letztere Theorie auch nicht etwa dadurch gerettet werden könnte, daß man sie auf Hochbergs „Leitfähigkeit reiner Kristalle" einschränkte. Die zugunsten der Joffé schen Theorie betrachteten Messungen des Anfangsleitvermögens von Glas und Glimmer bis zu hohen Feldstärken[3]) betreffen typisch verunreinigte Stoffe und sind, wie gezeigt wurde[4]), methodisch nicht einwandfrei. Im übrigen sind diese beiden Stoffe ausgezeichnete Beispiele dafür, wie wenig man aus einer „praktischen Konstanz" eines Dauerleitvermögens im schmalen Feldstärkenintervall bis 13000 Volt/cm auf eine Geltung des Ohmschen Gesetzes für beliebig große Feldstärken schließen darf, ohne diese wirklich überprüft zu haben. Poole und Schiller konnten hier bis zu Feldstärken von einigen Millionen Volt/cm messen und eine Leitfähigkeitssteigerung bis auf das Tausendfache erzielen.

6. Zusammenfassung. a) Die von Hochberg berichteten *experimentellen* Ergebnisse stimmen mit unseren früheren, sehr viel umfassenderen Messungen der Feldstärkenabhängigkeit des Dauerleitvermögens von Steinsalzkristallen verschiedener Entstehungsart und Vorgeschichte überein.

b) Die von Hochberg behauptete Diskrepanz zwischen den Leningrader und unseren früheren Messungen beruht *nicht*, wie er ohne ausreichende Prüfung angibt, auf einer Geltung des Ohmschen Gesetzes für Schmelzflußkristalle oder hochgetemperte natürliche Kristalle — denn auch hier sind Abweichungen vom Ohmschen Gesetz experimentell mehrfach sichergestellt.

c) Die „Aufklärung" der vermeintlichen Diskrepanz beruht vielmehr darauf, daß die Leningrader Messungen an dem genannten K.istallmaterial bei zu hohen Versuchstemperaturen und bei viel zu geringen Feldstärken ausgeführt sind.

---

[1]) A. Güntherschulze, Phys. ZS. **24**, 212, 1923.
[2]) H. Schiller, Ann. d. Phys. **81**, 32, 1926.
[3]) K. Sinjelnikoff u. A. Walther, ZS. f. Phys. **40**, 793, 1927.
[4]) Vgl. H. Schiller, ebenda **42**, 246 1927.

(Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.)

Untersuchungen und Anwendungen des Geiger-Müllerschen Zählrohres in einer Schaltung mit der Braunschen Röhre, insbesondere Koinzidenzschaltung.

Von **G. Medicus** in München.

Mit 23 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Dezember 1931.)

Eine Braunsche Röhre als Indikator für das Geiger-Müllersche Zählrohr ohne Verwendung von Verstärkern. Die Entladungsvorgänge im Zählrohr. Richtiges und fehlerhaftes Arbeiten des Zählrohres. Koinzidenzschaltung mit zwei Zählrohren. Die Intensität der Hessschen Strahlung als Funktion des Einfallswinkels. Über die Ansprechwahrscheinlichkeit des Zählrohres für diese Strahlung.

I. Es hat sich gezeigt, daß man Geiger-Müllersche Zählrohre (in der Folge Z.) direkt an ein käufliches Braunsches Glühkathodenrohr anschließen kann. Über die prinzipiellen Vor- und Nachteile einer derartigen Anordnung sind nicht viele Worte zu verlieren, es sei nur auf zwei Punkte hingewiesen, die von praktischer Bedeutung sein können: große Unempfindlichkeit des Indikators gegen Überlastungen und Kurzschlüsse des Z., sowie gute Eignung des Braunschen Rohres für Koinzidenzuntersuchungen.

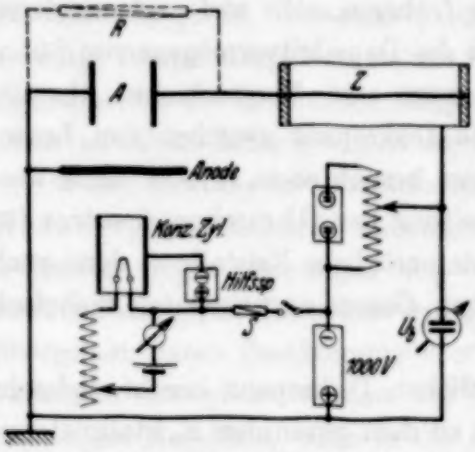


Fig. 1. Z = Zählrohr, A = Ablenkplatte (es ist nur 1 Paar gezeichnet, das andere Paar ist geerdet zu denken), S = Sicherheitswiderstand von etwa $3 \cdot 10^5$ Ohm (für die Wirkungsweise des Z bedeutungslos).

Obwohl die bisherigen Versuche noch ohne photographische Registrierung ausgeführt wurden, konnten doch durch visuelle Beobachtung schon interessante Ergebnisse erzielt werden, die im folgenden mitgeteilt werden sollen.

II. 1. *Die Schaltung* ist nach Fig. 1 aufgebaut. Es wurde ein Braunsches Rohr (in der Folge B.) nach M. v. Ardenne verwendet, für das die folgenden Angaben gelten: Heizstrom ~ 1 Amp. Heizspannung etwa 0,5 Volt, Anodenspannung 800 bis 3000 Volt, Hilfsspannung (Fig. 1) etwa

10% der Anodenspannung, Spannungsempfindlichkeit bei 1000 Volt Anodenspannung 0,38 mm/Volt (1 cm Ausschlag ≈ 26 Volt). Die Spannung am Z. konnte mittels des Potentiometers von etwa 550 bis 1450 Volt eingestellt werden. Die Anodenspannung des B. war konstant bei allen Versuchen etwa 1000 Volt. Als Spannungsquellen dienten Akkumulatoren.

2. *Der Ableitungswiderstand R* (Fig. 1), ist deshalb gestrichelt eingezeichnet, weil er durch die im Innern der B. bestehende Leitfähigkeit gegeben ist, so daß er nicht als selbständiges Schaltelement auftritt. Da die B. zur Konzentration des Kathodenstrahlbündels mit Ar von etwa 0,01 mm Hg gefüllt ist, tritt kräftige Stoßionisation auf. Nicht geerdete Ablenkplatten laden sich natürlich negativ auf.

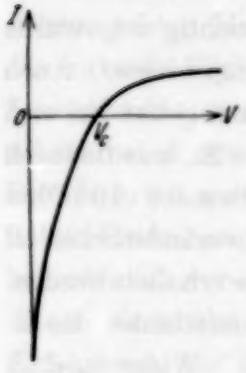


Fig. 2.

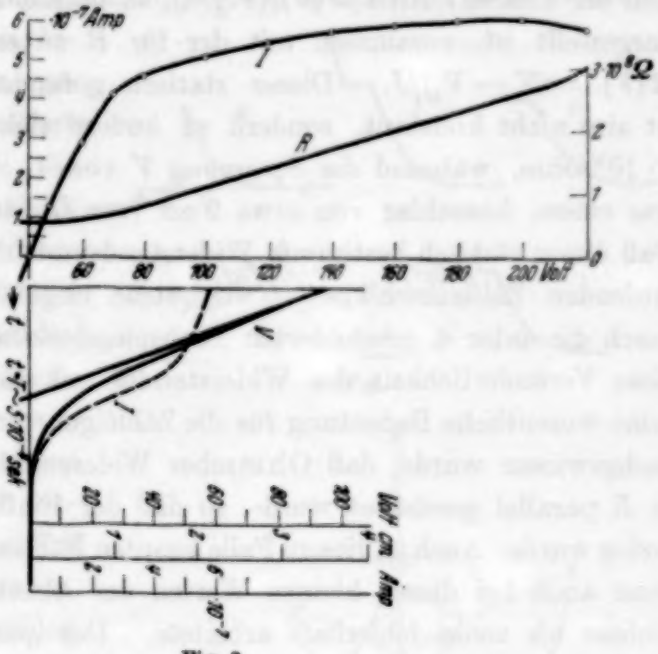


Fig. 3.

Erteilt man einer Ablenkplatte negative Spannungen V gegen Erde, und mißt die dabei fließenden Ströme J, so erhält man Kurven nach Fig. 2, d. h. typische Sondenkurven, mit Sättigung für die positiven Träger. Die freie Ablenkplatte ($J = 0$) erhält durch die negativen Träger eine negative Spannung von etwa 50 Volt gegen Erde. Auf diesem Potential befindet sich auch die nicht geerdete Ablenkplatte (Fig. 1), während der Zählungen, sobald der Zählausschlag abgeklungen ist. Dies ist zu beachten, wenn die Spannung am Z. U_0 bestimmt werden soll: von der am Voltmeter in Fig. 1 abgelesenen Spannung U_0 ist dieser konstante Wert V_c [1]) abzuziehen, um die „Zählspannung" U_0 zu erhalten. V_c kann ohne weiteres aus der Verschiebung des Leuchtfleckes: geerdete-ungeerdete Ablenkplatte bestimmt

[1]) Alle mit V bezeichneten Spannungen liegen an den Ablenkplatten.

und kontrolliert werden. An sich ist diese sehr konstante und wohldefinierte Vorspannung V_e unwesentlich für die Entladungsvorgänge.

Auch bei betriebsfertigem Z. ist also der Leuchtfleck um die konstante Spannung V_e abgelenkt, die für den in Fig. 3 betrachteten Fall 43 Volt beträgt, was etwa 15 mm entspricht. Erfolgt nun bei der Schaltung nach Fig. 1 irgendeine Entladung durch das Z., so wird der Leuchtfleck über V_e hinaus abgelenkt, d. h. die nicht geerdete Ablenkplatte wird weiter negativ aufgeladen. Um den für solche Entladungen in Frage kommenden Ableitungswiderstand R zu finden, hat man also den rechts von V_e liegenden Teil der Charakteristik $J(V)$ (Fig. 2), zu betrachten, der in Fig. 3 genauer dargestellt ist, zusammen mit der für R zu erwartenden Abhängigkeit $R(V) = (V - V_e)/J$. Dieser statisch gefundene Ableitungswiderstand ist also nicht konstant, sondern er ändert sich von $0{,}5 \cdot 10^8$ bis etwa $3 \cdot 10^8$ Ohm, während die Spannung V von $V_e = 43$ auf 220 Volt steigt, was einem Ausschlag von etwa 9 cm (von V_e aus gerechnet) entspricht. Daß dieser statisch bestimmte Widerstandsverlauf auch für die schnell verlaufenden Zählausschläge — wenigstens ungefähr — richtig ist, wurde durch die unter 4. geschilderten Drehspiegelversuche nachgewiesen. Auch diese Veränderlichkeit des Widerstandes mit der Spannung hat an sich keine wesentliche Bedeutung für die Zähleigenschaften des Z., was dadurch nachgewiesen wurde, daß Ohmscher Widerstand von etwa $0{,}5 \cdot 10^7$ Ohm zu R parallel geschaltet wurde, so daß der Einfluß des veränderlichen R gering wurde. Auch in diesem Falle konnten Zählausschläge erhalten werden, wenn auch bei diesen kleinen Werten des Ableitungswiderstandes das Z. leichter als sonst fehlerhaft arbeitete. Der „natürliche" Widerstand R der B. ist zufällig von derselben Größenordnung, wie er in der Literatur für den Ableitungswiderstand gefordert wird [Z. B.[1]): 10^8 bis 10^9 Ohm].

Die Entladungen im Zählrohr.

3. *Normale Ausschläge bei richtig arbeitendem Z. normaler* [s. 10.] *Dimensionen.* Auf dem Leuchtschirm der B. beobachtet man im Falle eines „normalen" Ausschlages einen für das Auge gleichmäßig hellen Leuchtstrich. Untersucht man solche Ausschläge mit dem Drehspiegel, so zeigt sich ihr zeitlicher Verlauf etwa, wie er in Fig. 4a dargestellt ist. Der Leuchtfleck beschreibt hier in der Ruhestellung (d. h. um V_e abgelenkt) die Nullinie und springt bei einer Zählentladung in sehr kurzer Zeit auf den Höchstwert des Ausschlages, um dann verhältnismäßig langsam auf die Nullinie

[1]) H. Geiger u. W. Müller, Phys. ZS. **29**, 839, 1928.

zurückzukehren. Die Zeit für den Sprung des Leuchtfleckes auf maximalen Ausschlag kann aus den Drehspiegelversuchen (4.) und den Koinzidenzversuchen (20.) geschätzt werden zu höchstenfalls etwa $2 \cdot 10^{-5}$ sec. Während dieses Sprunges ist die Leuchtintensität so gering, daß im Drehspiegel nichts zu sehen ist, so daß dieser Teil des Ausschlages bisher nicht verfolgt werden konnte [vgl. jedoch 22.]. Die Abklingzeit T (Fig. 4a) beträgt etwa $5 \cdot 10^{-4}$ sec, die Abklinggeschwindigkeit für maximalen Ausschlag etwa 50 m/sec, beide Werte für einen Ausschlag von etwa 4 cm Länge.

4. *Eine Bestimmung der Abklingzeit T mit dem Drehspiegel* wurde in folgender Weise ausgeführt: eine doppelseitig spiegelnde Fläche in Gestalt zweier mit den nicht spiegelnden Flächen aneinander gelegten Spiegelscheiben rotiert um die Achse M (Fig. 5), die den Abstand a vom Leuchtfleck hat und parallel zur Ausschlagrichtung ist. Hier beschreibt das virtuelle Bild des ruhenden Leuchtfleckes für den Beobachter bei A einen Kreis vom Radius a, wenn der Spiegel eine halbe Umdrehung macht, wobei natürlich nur ein kleiner Teil dieser Kreisbahn sichtbar ist. Erfolgt nun ein Zählausschlag, so sieht der Beobachter ein Bild im Sinne von Fig. 4a, wenn der Ausschlag in den sichtbaren Teil der Kreisbahn fällt. Wird nun die Drehzahl des Spiegels so eingestellt, daß die Tangente an die Entladungskurve im Punkte des maximalen Ausschlages 45° gegen die Nullinie einschließt, und zwar für solche Ausschläge, die sich im Falle der Fig. 5 senkrecht unterhalb der Drehachse befinden, so ist, wie einfache geometrische Betrachtungen zeigen, $T = 60/n \cdot A/4\,\pi a$ sec, wenn n die minutliche Drehzahl des Spiegels, A die Länge des Ausschlages auf dem Leuchtschirm und a der Abstand der Drehachse vom Leuchtfleck ist. Der Tangentenwinkel von 45° gegen die Nullinie kann etwa durch Visieren über einen

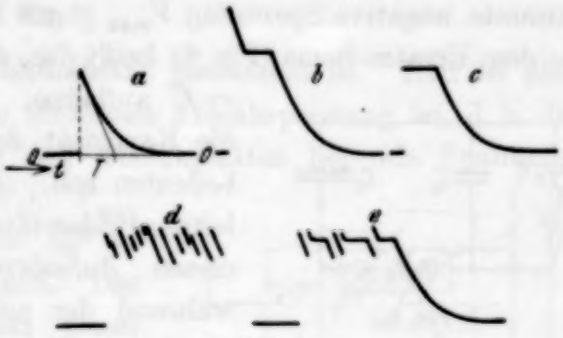


Fig. 4.

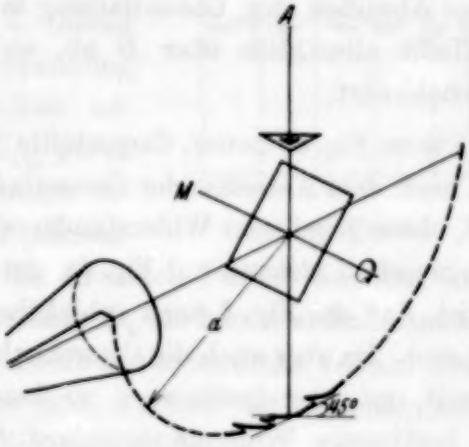


Fig. 5.

Zeichenwinkel kontrolliert werden. Um an der Beobachtungsstelle, d. h. senkrecht unterhalb der Drehachse, hinreichend viele Ausschläge zu erhalten, wird das Z. bestrahlt, z. B. mit dem Leuchtzifferblatt einer Taschenuhr als β- und γ-Strahlungsquelle. Man erreicht leicht eine Genauigkeit von etwa 10%.

5. *Der zeitliche Verlauf des Ausschlages* (Fig. 4a) gibt nun unmittelbar den Verlauf der Ablenkspannung $V(t)$ an, da ja der Ausschlag praktisch proportional der Spannung an den Ablenkplatten ist. Dieser Spannungsverlauf ist so zu deuten, daß sich zunächst sehr rasch eine Gasentladung durch das Z. ausbildet, die den Z.-Draht samt Ablenkplatte auf eine bestimmte negative Spannung V_{max} gegen Erde auflädt, bei der sie abreißt. In dem Ersatzschema (Fig. 6) heißt das, daß sich die Kapazitäten $C_z + C_a = C$ aufladen, wobei C_z die Z.-Kapazität, C_a die Kapazität der Ablenkplatte samt Zuleitung bedeuten soll. Der zu C_a parallel liegende Ableitungswiderstand R spielt normalerweise für diesen *Aufladevorgang* keine Rolle, da die während der sehr kurzen Aufladezeit über ihn abgeleitete Elektrizitätsmenge sehr klein ist. Die nach dem Abreißen der Gasentladung in C aufgespeicherte Elektrizitätsmenge fließt allmählich über R ab, so daß der Leuchtfleck wieder auf Null zurückkehrt.

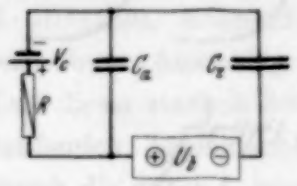


Fig. 6.

6. Die in Fig. 3, unten, dargestellte Kurve zeigt den Verlauf des Ausschlages nach dem Abreißen der Gasentladung, wie er theoretisch nach dem in Fig. 3, oben, gegebenen Widerstandsverlauf $R(V)$ zu erwarten ist. Dieser Ausschlagsverlauf stimmt mit Fig. 4a gut überein, wobei allerdings zu bedenken ist, daß die Fig. 4 nach subjektiven Drehspiegelbeobachtungen gezeichnet sind. Da aber auch die theoretisch und die experimentell bestimmte Abklingzeit gut übereinstimmen, so kann geschlossen werden, daß der statisch bestimmte Widerstandsverlauf $R(V)$ (Fig. 3) auch für das Abklingen der Zählausschläge ungefähr richtig ist.

7. *Abhängigkeit des Ausschlages von Spannung und Druck.* Zunächst folgen die Ergebnisse für das richtig arbeitende Z., d. h. für „Zählausschläge", die also nach Fig. 4a verlaufen, anschließend für fehlerhaft arbeitendes Z. (Fig. 4b...).

a) $A_{max}\,(U)$ *bzw.* $V_{max}\,(U)$. Geht man bei gegebenem Druck p (Größenordnung 2 cm Hg) mit der Spannung U_b (Fig. 1) aufwärts, so setzen die ersten kleinsten Ausschläge bei einer ganz bestimmten Spannung U_{0a}

zwischen den Z.-Elektroden ein, die Anfangsspannung heißen soll. Hier ist also nach 2.: $U_{0_a} = U_{anf} = U_{b_a} - V_c$. Steigert man U_b weiter, so werden die Ausschläge größer. Nimmt man den Ausschlag A_{max} als Funktion der Zählspannung U_0 auf, so erhält man z. B. Fig. 7, wo der

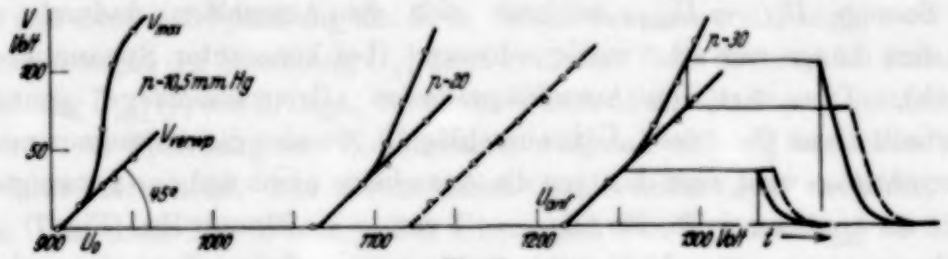


Fig. 7.

maximale Ausschlag gleich im Voltmaßstab gezeichnet ist. Hier ist also V_{max} (U_0) dargestellt, wo V_{max} die maximale Ablenkspannung ist, d. h. die bei größtem Ausschlag zwischen den Ablenkplatten liegende Spannung (vermindert um die Konstante V_c). V_{max} steigt hier zunächst jeweils unter 45^0 an bei den drei verschiedenen Drucken. Das heißt aber, daß für jeden Punkt dieses linearen Anstieges der Ablenkspannung gilt, daß die Gasentladung im Z. immer gerade dann abreißt, wenn die Z.-Spannung auf die Anfangsspannung gesunken ist. Hier ist also die Abreißspannung U_{abr} gleich der Anfangsspannung, ein besonders bemerkenswertes Ergebnis. Aus der schematischen Fig. 8 ist ersichtlich, wie die einzelnen Punkte der Kurven 7 aufgenommen wurden. Die Zählspannung U_0 ist hier von links nach rechts stufenweise gesteigert und für jede Stufe ist der zeitliche Verlauf sämtlicher Spannungen eingezeichnet, wobei dem Verlauf der Ablenkspannung V das im Drehspiegel beobachtete Bild entspricht.

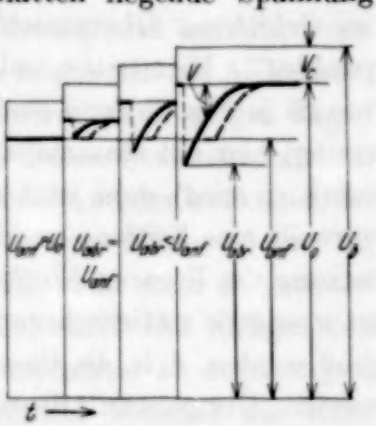


Fig. 8.

b) Steigert man die Zählspannung weiter, so werden die Ausschläge größer, als dem anfänglichen linearen Anstieg entspricht. Hier ist nicht mehr $U_{abr} = U_{anf}$, sondern $U_{abr} < U_{anf}$. Der Gültigkeitsbereich von $U_{abr} = U_{anf}$ hängt ersichtlich (Fig. 7) vom Druck ab, wird aber hauptsächlich von den Abmessungen des Z. bestimmt, und zwar besonders von seiner Länge L bzw. von L/Durchmesser. Das Rohr, mit dem die gestrichelte Kurve (Fig. 7), erhalten wurde, unterschied sich von dem für die übrigen Kurven dieser Figur verwendeten nur durch geringere Länge

[4 cm an Stelle von 17 cm, Durchmesser = 3,3 cm[1])]. Dabei ist nicht etwa die geringere Kapazität des kürzeren Rohres für diesen geradlinigen Kurvenverlauf verantwortlich, da bei parallel geschalteten Kapazitäten sich dieser Verlauf nicht änderte.

Solange $U_{abr} = U_{anf}$, zeichnen sich die Ausschläge dadurch aus, daß ihre Länge nur sehr wenig schwankt (bei konstanter Spannung und Druck). Diese Art von Ausschlägen seien „Grenzausschläge" genannt. Oberhalb dieses Gebietes („Überausschläge"), wo also die Anfangsspannung unterschritten wird, sind dagegen die Ausschläge nicht mehr so genau gleich groß, es kommen z. B. für $A_{max} = 3$ cm, $p = 20$ mm Hg (Fig. 7) Abweichungen von etwa 10% nach unten vor. Ganz allgemein sind die Schwankungen von A_{max} um so größer, je stärker die Anfangsspannung unterschritten wird.

c) Der lineare Anstieg unter 45° der Kurven $V_{max}(U_0)$ findet nun im Gebiet der Überausschläge eine Fortsetzung in Gestalt des „Verweilpunktes". Hier tritt nämlich unter Umständen eine Entladungsform auf, wie sie in Fig. 4b (und auch Fig. 7 und 8) angedeutet ist. Der Leuchtfleck springt hier auf maximalen Ausschlag (wobei die Anfangsspannung unterschritten wird), geht jetzt aber nicht gleichmäßig auf Null zurück, sondern verweilt eine Zeitlang an einer bestimmten Stelle, die genau auf der Fortsetzung des linearen Anstiegs von V_{max} liegt. Die Länge der Verweilzeit ist irgendwie statistisch verteilt, sie kann unter Umständen auch unendlich groß werden, d. h. die Gasentladung kann in diesem Punkt auch stationär werden. Übrigens tritt dieses Verweilen des Leuchtfleckes — sogar wesentlich häufiger — auch im Bereich der Grenzausschläge ein, hier fällt der Verweilpunkt mit dem Endpunkt des Ausschlages zusammen (Fig. 4c und 9).

Das Auftreten dieser Erscheinung bedeutet natürlich fehlerhaftes Arbeiten des Z., sie ist für die Zählungen von Nachteil, da das zeitliche Auflösungsvermögen herabgesetzt wird. Sie läßt sich aber einerseits leicht erkennen, auch ohne Drehspiegel, daran, daß der Ausschlag nicht mehr als gleichmäßig heller Strich erscheint, sondern durch einen helleren Punkt unterbrochen oder begrenzt wird (Fig. 9). Andererseits läßt es sich erreichen, daß die Erscheinung überhaupt nicht, oder verschwindend selten auftritt, durch Wahl geeigneten Rohrmaterials bzw. Behandlung der

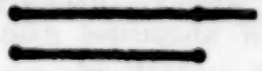


Fig. 9.

[1]) Daß die Anfangsspannung für das kurze Rohr bei demselben Druck um etwa 6% höher liegt als beim langen Rohr, ist auf die Randwirkungen des sehr kurzen Zylinders zurückzuführen.

Innenfläche des Rohres bzw. durch Wahl von Überausschlägen (siehe das Folgende).

Wird die Gasentladung am Verweilpunkt stationär, was also ein vollkommenes Versagen des Z. bedeutet, so tritt die bemerkenswerte Erscheinung auf, daß dann die Spannung am Z. in weiten Grenzen unabhängig wird von Schwankungen der Spannung U_b, da ja in diesem Falle dauernd die Anfangsspannung $U_{anf}(p)$ am Z. liegt. So bleibt z. B. im Falle der Fig. 7, gestrichelte Kurve, die Spannung am Z. konstant, während sich U_b von etwa 1160 auf 1260 Volt erhöht. Der Strom durch das Z. ändert sich natürlich, und zwar hier nach Fig. 3, oben. Der Überschuß von U_b über U_{anf} wird also von R aufgenommen (abgesehen von der konstanten V_e). Der besondere Verlauf von R spielt natürlich auch für diese Erscheinung keine Rolle. Es kann daran gedacht werden, diese Erscheinung zum Konstanthalten von Spannungen zu verwenden, was später untersucht werden soll.

Über die Bedingungen, unter denen der Verweilpunkt auftritt, seien die folgenden Beobachtungen wiedergegeben: Es zeigte sich bei Al-Rohren, daß er kurz nach dem Evakuieren sehr häufig auftrat, nach einigen Tagen aber vollkommen verschwunden war, wenn die Rohre evakuiert blieben. Wurde dann etwa Luft neu eingelassen und sofort wieder evakuiert, so trat er in alter Stärke auf. Wurde dagegen z. B. von 20 auf 10 mm Hg weiter evakuiert, nachdem er schon bei 20 mm Hg nicht mehr aufgetreten war, so trat er auch bei dem geringeren Druck nicht auf. Das Anlegen von Spannung scheint das Verschwinden des Verweilpunktes zu begünstigen. Es konnte z. B. beobachtet werden, wie allmählich, während das Rohr arbeitete, innerhalb einiger Stunden der Verweilpunkt immer seltener, auch die mittlere Verweilzeit immer kürzer wurde, so daß die Ausschläge immer häufiger den „normalen" Verlauf nach Fig. 4a zeigten.

Aber auch ein entgegengesetzter Verlauf kommt vor, z. B. arbeiteten Messingrohre derselben Abmessungen zunächst, d. h. gleich nach dem Evakuieren, einwandfrei, im Verlauf einiger Wochen aber trat der Verweilpunkt immer stärker und stärker auf (bei konstantem Druck), so daß sie schließlich unbrauchbar wurden.

Über eine Druckabhängigkeit ist zu sagen, daß mit steigendem Druck das Auftreten des Verweilpunktes begünstigt wird. Z. B. war es schon bei 3 cm Hg und den vorhin verwendeten Al-Rohren bei kleinen, und zwar Grenzausschlägen nicht zu erreichen (oder abzuwarten?), daß der Verweilpunkt verschwand. Bei Überausschlägen wurde er aber auch hier außerordentlich selten. Das Auftreten des Verweilpunktes hängt also auch von

der Größe bzw Art des Ausschlages ab, und zwar ist er meist im Gebiet der Überausschläge sehr viel seltener als im Gebiet der Grenzausschläge.

Einige Bemerkungen zu diesen Erscheinungen, bei denen die Einwirkung von Gasen auf die Z.-Wand offenbar eine Hauptrolle spielt, erfolgen unter 19. im Zusammenhang. Nachdem es gelungen war, durch Wahl von Al-Rohr den Verweilpunkt wegzubringen, wurde die nähere Untersuchung dieser interessanten Erscheinung zurückgestellt.

8. *Schaltet man zum Z. Kapazitäten parallel* (von derselben Größenordnung wie Z., also ~ 2 cm), so ändert sich 1. die Länge des Ausschlages nicht (was bei Grenzausschlägen von vornherein erwartet werden kann, da ja U_{auf} und damit U_{abr} sich nicht ändern). 2. wird die Abklingzeit T entsprechend größer, infolge der größeren Elektrizitätsmengen, die sich jetzt bei denselben Spannungen über R zu entladen haben. 3. wird jetzt unter Umständen auch der Verlauf der Aufladung der C gegen Ende im Drehspiegel sichtbar, d. h. die Gasentladung dauert wesentlich länger, z. B. etwa 10^{-4} sec, bei Kapazitäten von etwa 10 cm (verglichen mit maximal $2 \cdot 10^{-5}$ sec ohne Kapazität parallel). 4. wird das Auftreten des Verweilpunktes begünstigt.

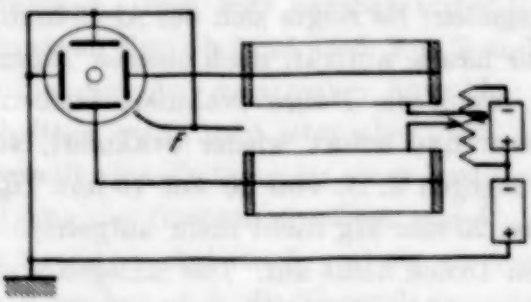


Fig. 10.

Bemerkenswert sind auch Versuche mit zwei parallel geschalteten Z. an derselben Ablenkplatte (Fig. 10). Hier sind Koinzidenzen (im Sinne von 20., s. dort) zu beobachten, aber nur wenn mit Überausschlägen gearbeitet wird, bei Grenzausschlägen sind auch hier alle Ausschläge gleich groß. Bei größeren Überausschlägen sind Koinzidenzen zwar nicht etwa doppelt so groß wie Einzelausschläge, aber doch bedeutend größer als solche und deutlich zu erkennen.

9. $U_{anf}(p)$ *bzw.* $\mathfrak{E}_{anf}(p)$. In Fig. 11 ist die Anfangsfeldstärke, d. h. die bei der Anfangsspannung am Draht herrschende Feldstärke als Funktion des Druckes aufgetragen, für drei verschiedene Z., davon zwei mit einem Drahtradius von 0,15 mm, das dritte mit 0,40 mm. Zum Vergleich ist die entsprechende Kurve gezeichnet, die bei Versuchen über Koronaspannung F. W. Lee und B. Kurrelmeyer[1]) für einen Drahtradius von 0,3315 mm erhalten. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß die für das Z. definierte

[1]) F. W. Lee u. B. Kurrelmeyer, Amer. Journ. Electr. Eng. Januar 1925. bzw. W. O. Schumann, Elektrot. ZS. 47, 39, 1926.

Anfangsfeldstärke identisch ist mit der für die Townsend-Entladung geltenden, wenn es sich auch hier nicht um Präzisionsmessungen handelt. Es wurde z. B. nicht auf Temperatur korrigiert. Daß die beiden Kurven für den gleichen Drahtradius nicht zusammenfallen, dürfte seinen Grund in Meßungenauigkeiten bzw. Vernachlässigung von Korrektionen haben.

10. *Elektrodenabmessungen.* Der bisher geschilderte Entladungscharakter kann als typisch gelten für Z. „normaler" Dimensionen. Es wurden bisher etwa 30 verschiedene Z. untersucht, wobei meist noch jeweils die Drahtelektrode variiert wurde. Der Innenradius der Zylinder liegt zwischen 0,65 und 1,65 cm, die Drahtradien zwischen 0,15 und 0,50 mm, die Länge L der Rohre zwischen 3 und 24 cm, L/Durchmesser zwischen etwa 1 bis 10. Ob die einzelnen Z. einwandfrei arbeiteten, hing innerhalb dieser Grenzen nicht von den Abmessungen ab, sondern nur von Eigenschaften der Rohrwand, des Gases und etwa noch des Drahtes (s. 11. bis 13.). Die Länge des Z. bestimmt ceteris paribus wesentlich die Kapazität, die bei der Entladung aufzuladen ist. Eine Verlängerung des Z. wirkt in bezug auf die Entladungsvorgänge zum Teil ebenso wie eine zum kürzeren Z. parallel geschaltete Kapazität, wie das unter 8. angegeben ist, d. h. es wird vor allem T größer. Der Innenradius des Z. kann anscheinend nicht beliebig vergrößert werden, was daraus zu schließen ist, daß ein Z. mit 5 cm Innenradius einen ganz anderen Entladungsverlauf zeigte als die „normalen". Eine Entladung setzt hier bei Steigerung der Spannung ganz allmählich ein und zeigt überhaupt keine Diskontinuitäten im Sinne der Zählentladungen. Systematische Untersuchungen sollen folgen.

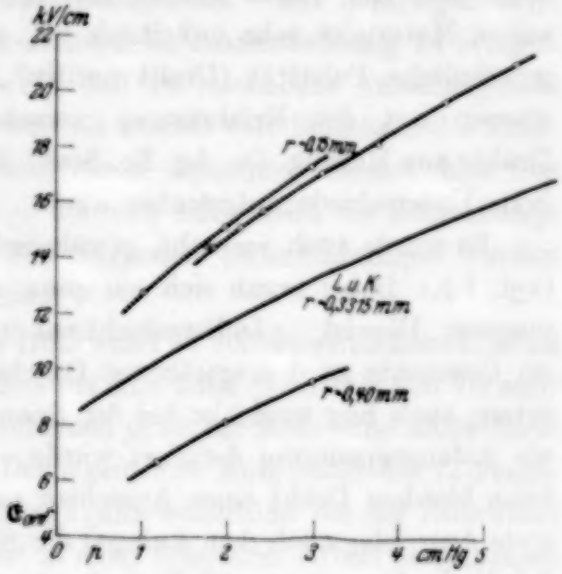


Fig. 11.

11. *Verschiedene Gase.* Im allgemeinen wurde mit Luft gearbeitet, die entweder ungetrocknet, oder durch CaCl-Rohr geleitet war. Dabei ergaben sich keine merklichen Unterschiede, entweder weil diese Trocknung ganz ungenügend ist, oder weil der Wasserdampf keinen wesentlichen Einfluß hat. Systematische Untersuchungen in dieser Richtung dürften

aber wesentlich sein und sollen demnächst gemacht werden. Außer Luft wurden H_2 (elektrolytisch, durch H_2SO_4 geleitet) und verschiedene Dämpfe (Hexan, Benzin, Amylacetat) flüchtig untersucht, wobei sich der Entladungscharakter nicht wesentlich verschieden gezeigt hat.

12. *Einfluß des Drahtes.* Zu Beginn der Versuche wurden die Drähte (Stahl) genau nach Vorschrift mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, nach Geiger und Müller[1]), und auch elektrisch geglüht, nach Das und Wölcken[2]). Es zeigte sich aber bald, daß eine derartige Behandlung in der hier verwendeten Anordnung trotz aller Sorgfalt keinen wesentlichen Unterschied gibt gegenüber unbehandelten Drähten, wie sich überhaupt zeigt, daß der Draht sowohl hinsichtlich seiner Abmessungen als auch seines Materiales sehr unkritisch ist, wenigstens solange es sich um die gewöhnliche Polarität (Draht positiv) handelt. Dieses Ergebnis stimmt überein mit den Erfahrungen verschiedener Autoren[3]). Es wurden Drähte aus Messing, Cu, Ag, Fe, Stahl, Zn, Al verwendet, ohne daß wesentliche Unterschiede aufgetreten wären.

Es wurde auch versucht, gewöhnlichen Cu-Emailledraht zu verwenden (vgl. 1.). Dabei ergab sich ein ganz anderes Bild für den Entladungsvorgang. Hier ist die Isolierschicht auf dem Draht von wesentlichem Einfluß, im Gegensatz zu den erwähnten Oxydschichten. Die ersten Entladungen setzen auch hier ungefähr bei der Spannung ein, die beim blanken Draht als Anfangsspannung definiert wurde. Legt man eine Spannung an, die beim blanken Draht einen Ausschlag von 1 cm erzeugen würde, so ist der erste Ausschlag nach dem Anlegen der Spannung auch hier etwa 1 cm lang. Im Verlauf von etwa 50 Entladungen werden jetzt aber die Ausschläge immer kleiner und kleiner, um sich asymptotisch einem Endwert zwischen 0 und 1 mm zu nähern. Spannungssteigerung bringt zunächst wieder größere Ausschläge, die aber wieder auf ungefähr denselben asymptotischen Endwert abnehmen. Die Spannung am Z. konnte solange stufenweise gesteigert werden, ohne daß sich der asymptotische Endwert der Ausschläge wesentlich änderte, bis ein Durchschlag der Emailleschicht erfolgte (z. B. von 1000 auf 1500 Volt). D. h. also, die Isolierschicht um den Draht lädt sich schrittweise immer stärker und stärker auf, so daß das Feld zwischen Z.-Wand und geladener Oberfläche der Schicht vor einer Spannungserhöhung und einige Zeit nachher dasselbe ist, und zwar entspricht dieses Feld gerade

[1]) H. Geiger u. W. Müller, Phys. ZS. **29**, 839, 1928; **30**, 489, 1929.
[2]) A. K. Das u. K. Wölcken, ebenda **31**, 136, 1930.
[3]) H. Kniekamp, ebenda **30**, 237, 1929; L. F. Curtiss, Bur. of Stand. Journ. of Res. **4**, 601, 1930; **5**, 115, 1930.

einer um ein geringes über U_{anf} liegenden Spannung. Die Spannungsdifferenz $U - U_{anf}$ wird von der Isolierschicht aufgenommen (U = Spannung zwischen den Z.-Elektroden). Es ist noch zu bemerken, daß eine Irreversibilität auftritt, insofern, als beim Zurückgehen mit U die Isolierschicht ihre Ladung lange Zeit beibehält (vgl. 2.), so daß die Ausschläge ganz verschwinden, da ja jetzt das Feld schwächer ist, als der Anfangsspannung entspricht.

Es hat den Anschein, daß unter Umständen die erwähnten Oxydschichten Wirkungen hervorbringen, die denen dieser Emailleschichten in gewisser Hinsicht entsprechen, obwohl es bei der hier verwendeten Anordnung unmöglich war, so etwas festzustellen. Mit derartigen Wirkungen der Oxydschichten ist dann offenbar in Zusammenhang zu bringen der Befund von Geiger und Müller[1]), daß die minutliche Ausschlagszahl über Spannungsänderungen am Z. von bis zu 300 Volt innerhalb der Zählgenauigkeit konstant blieb, während dieser Spannungsbereich hier nur etwa 20 bis 30 Volt betrug (vgl. 14.). Es wird nötig sein, die Schichtfrage noch eingehend zu untersuchen. Die folgenden Untersuchungen wurden aber mit blanken Drähten ausgeführt.

13. *Einfluß der Rohrwand.* Die Rohrwand ist von wesentlichem Einfluß auf das Verhalten des Z., wie das schon aus dem unter (7 c.) über den Verweilpunkt Gesagten hervorgeht. Dort scheinen ja an der Rohrwand adsorbierte Gase eine große Rolle zu spielen. Der eigentliche Kernpunkt der Z.-Frage, das Abreißen der Gasentladungen, hängt ganz wesentlich von der Rohrwand ab. Auf diese Fragen soll aber erst in einer folgenden Arbeit eingegangen werden, wenn noch mehr experimentelle Tatsachen vorliegen.

Eine oft sehr störende Erscheinung, die „Selbsterregung", hängt aufs engste mit den Eigenschaften der Rohrwand zusammen. Es besteht nämlich eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß eine Entladung selbst eine in einem gewissen kleinen Zeitabstand folgende Entladung hervorruft. Ist diese Wahrscheinlichkeit gleich 1, so tritt dauernde Selbsterregung ein, d. h. die erste Entladung hat eine nicht abreißende Kette von weiteren Entladungen zur Folge, so daß das Z. unbrauchbar ist. Im Drehspiegel erscheint eine solche Entladungskette z. B. nach Fig. 4 d. Ist die Selbsterregungswahrscheinlichkeit kleiner als 1, so reißt die Entladungskette mehr oder weniger häufig ab. Ist die Selbsterregungswahrscheinlichkeit sehr klein, so ist es natürlich schwierig, zu entscheiden, ob gelegentlich rasch aufeinander folgende Ausschläge auf Selbsterregung beruhen, oder ob sie von

[1]) H. Geiger u. W. Müller, Phys. ZS. 30, 489, 1929.

der statistischen Verteilung der Zeitabstände zwischen den einstrahlenden Quanten herrühren. Eine sichere Entscheidung ist hier durch Untersuchung dieser statistischen Verteilung, oder z. B. dadurch möglich, daß man das Z. in gleichen Zeitabständen möglichst kurzzeitig, aber intensiv bestrahlt und die Ausschläge photographisch registriert. Folgen im letzteren Falle Ausschläge genau im Takte der Strahlungsstöße, so ist keine Selbsterregung vorhanden. Derartige Untersuchungen sollen folgen.

Um zu zeigen, wie verschieden sich die einzelnen Rohre in bezug auf Selbsterregung verhalten, seien hier einige qualitative Versuchsaufzeichnungen wiedergegeben: Messingrohr, nahtlos gezogen, unbehandelte, natürliche Innenfläche: unmittelbar nachdem die Anfangsspannung erreicht ist, d. h. also schon bei den kleinsten Ausschlägen, tritt Selbsterregung ein. Dasselbe Rohr nach Behandlung mit Schwefelsäure und Ausspülung mit destilliertem Wasser, an der Luft getrocknet: arbeitet einwandfrei bis zu den größten Ausschlägen. Unbehandeltes Rohr, innen mit Zaponlack überzogen: arbeitet ebenso einwandfrei. Unbehandeltes Rohr ausgeglüht: ebenso starke Selbsterregung wie ganz unbehandelt.

Es ist hier noch zu bemerken, daß die Selbsterregungswahrscheinlichkeit mit der Größe der Ausschläge, d. h. also mit der „Stärke" der Gasentladung wächst. Bei sehr großen Ausschlägen ist Selbsterregung bedeutend wahrscheinlicher als bei kleinen. Als Ursache für die Selbsterregung dürfte Lichtemission aus metastabilen Anregungszuständen in Frage kommen, wenn auch wahrscheinlich nicht ausschließlich. Die Zeitabstände der Entladungen bei Selbsterregung kommen in die Größenordnung der Verweilzeit für metastabile Zustände (bis 10^{-2} sec nach Handb. d. Phys. Bd. XXI). Auch gewöhnliche, nicht besonders präparierte Rohre sind ja verhältnismäßig sehr empfindlich für ultraviolette Strahlung (vgl. 18.).

Bei Selbsterregung und Verweilpunkt handelt es sich um zwei voneinander unabhängige Erscheinungen, die aber auch gleichzeitig auftreten können (Fig. 4e).

14. *Über die Ansprechwahrscheinlichkeit w des Zählrohres* läßt sich im allgemeinen nur aussagen, wie sie *verläuft*, z. B. als Funktion der Zählspannung des Druckes, für eine konstante Strahlungsquelle, indem man die minutliche Ausschlagszahl n als Funktion dieser Größen bestimmt; n ist ja bei konstanter Strahlungsquelle proportional w. Die Bestimmung der *Größe* der Ansprechwahrscheinlichkeit ist ja im allgemeinen nicht ohne weiteres möglich. Der Verlauf von w als Funktion der Zählspannung U_0 ist z. B. aus Fig. 12 zu ersehen, wo $n(U_0)$ für 2 und 3 cm Hg im Z. aufgetragen ist. Als konstante Strahlungsquelle diente eine radioaktive Leuchtmasse

für Zifferblätter („Toran Nr. 6"), deren Zusammensetzung mir nicht bekannt ist. Um von der durchdringenden Heßschen Strahlung möglichst wenig gestört zu werden, wurde ein kleines Z. verwendet (Länge = 3 cm, Durchmesser = 2 cm). Die Ausschläge mit weggenommenem Präparat betrugen immerhin noch etwa 12% der Ausschläge mit Präparat. Für jeden Punkt dieser Kurven wurden $N = 400$ Ausschläge gezählt und die dazu nötige Zeit abgestoppt. Der mittlere statistische Fehler beträgt also $1/\sqrt{N} = 5\%$. Die Größe der Ausschläge und die Zählspannung blieben während der einzelnen Zählreihen sehr konstant; der Ausschlag änderte sich höchstens um etwa 1 mm, was einer Änderung der Zählspannung ($\sim$ 1100 Volt) von etwa 3 Volt entspricht. Die minutliche Ausschlagszahl n nimmt also hier von etwa 11 Minuten beim Ausschlag 0 (dieser Wert ist extrapoliert) zunächst linear zu bis auf etwa das Dreifache, um dann konstant zu werden. Das heißt also: die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Strahlungsquant[1]) gezählt wird, steigt auf das Dreifache des Anfangswertes. Die Sättigungswerte der beiden Kurven unterscheiden sich nur wenig voneinander, der kleine Unterschied dürfte auf den restlichen Einfluß der Heßschen Strahlung zurückzuführen sein, die anscheinend bei diesen Drucken im Z. noch nicht annähernd vollständig, d. h. mit $w = 1$, gezählt wird (vgl. 31.). Wegen beginnender Selbsterregung konnten die Kurven nicht nach höheren Spannungen hin fortgesetzt werden. Innerhalb des wagerechten Verlaufes der Kurven (20 bis 30 Volt) sind also hier die Zählungen unabhängig von Spannungsschwankungen. Es dürfte aber leicht möglich sein, diesen Bereich nach oben wesentlich zu erweitern, indem man die Selbsterregung bekämpft, nachdem ihre Ursachen erkannt sind.

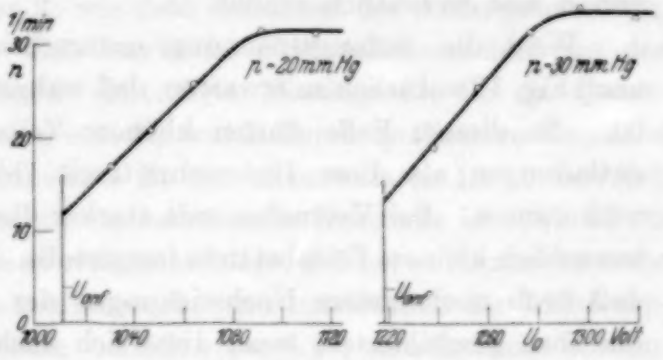


Fig. 12.

15. *$w(t)$ während des Abklingens der Ausschläge.* Es ist zu beachten, daß während der Zeit, während der sich bei einer Zählung der Leuchtfleck nicht auf Null befindet, also praktisch während der Abklingzeiten nT in der Zeiteinheit, die Wahrscheinlichkeit w, mit der ein Quant einen Zählausschlag erzeugt, kleiner ist, als die im Ruhzustand herrschende w_0. Dies

[1]) Unter Strahlungsquanten seien hier und im folgenden nicht nur $h\nu$-Quanten, sondern auch die „Quanten" der korpuskularen Strahlungen verstanden.

geht ja aus den Kurven $n(U_0)$ (Fig. 12) hervor, da n proportional w ist (bei konstanter Strahlungsquelle), und da die entsprechenden Kurven $w(U_0)$ bei jedem einzelnen Ausschlag durchlaufen werden, von der Abreißspannung bis zur Zählspannung. Z. B. ist im Falle der Fig. 12, wenn im Sättigungsgebiet gearbeitet wird, unmittelbar nach dem Abreißen der Entladungen w auf etwa ein Drittel w_0 gesunken, um dann rasch — praktisch während T — wieder auf w_0 anzusteigen. Der genauere Verlauf von $w(t)$ kann leicht graphisch ermittelt werden aus $n(U_0)$ bzw. $w(U_0)$ und dem zeitlichen, Ausschlagsverlauf. Bei diesen Betrachtungen ist allerdings vorausgesetzt, daß die Gasentladungen auf keine andere Weise als die eben auseinandergesetzte auf w nachwirken.

Eine Korrektion im Sinne der beschriebenen Wahrscheinlichkeitsverminderung kommt um so mehr in Betracht, je größer die Zahl der in der Zeiteinheit zu zählenden Ausschläge ist, je größer also der Bruchteil nT der Zeiteinheit ist. Bei den bisherigen Messungen ist eine solche Korrektion, die ja unter der obigen Voraussetzung leicht anzugeben wäre, nicht nötig, wegen der außerordentlichen Kleinheit von nT. So ist z. B. im Falle der Kurven Fig. 11 $n_{max} \approx 33/\text{min} \approx 0{,}5/\text{sec}$, so daß $n_{max} \cdot T \approx 0{,}5 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \approx 0{,}3\,‰$. Eine solche Korrektion spielt also erst dann unter Umständen eine Rolle, wenn durch photographische Registrierung die Größenordnung von n sich wesentlich erhöht.

Wird die Anfangsspannung unterschritten (Überausschläge), so ist nach Fig. 12 natürlich zu erwarten, daß während der Unterschreitezeit $w = 0$. ist. In diesem Falle dürfen kleinere Zeitabstände zwischen den Zählentladungen als diese Unterschreitezeit (bis zu etwa $2 \cdot 10^{-4}$ sec) nicht vorkommen. Bei Versuchen mit starker Bestrahlung des Z. wurden aber wesentlich kleinere Zeitabstände festgestellt. Dies scheint dafür zu sprechen, daß doch noch andere Nachwirkungen der Gasentladungen bestehen, als die oben geschilderten, wenn diese sich auch in günstigem Sinne in bezug auf die Zähleigenschaften auszuwirken scheinen, d. h. im Sinne größerer w.

16. *Das zeitliche Auflösungsvermögen.* Bei Beobachtung mit dem Auge ist die mit hinreichender Zuverlässigkeit zu bewältigende minutliche Ausschlagszahl durch die Eigenschaften des Auges usw. begrenzt. Wird photographisch registriert, so ist das zeitliche Auflösungsvermögen bestimmt durch die Abklingzeit T, bzw. durch die Abklinggeschwindigkeit A_{max}/T. Machte man die Filmgeschwindigkeit von derselben Größenordnung wie diese Abklinggeschwindigkeit, die ja etwa 50 m/sec bei unverkleinertem Bild beträgt, so könnten Ausschläge von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ sec Abstand noch getrennt werden, wenn der Leuchtfleck einigermaßen scharf ist.

17. *Polarität des Zählrohres.* Das bisher über die Entladungen im Z. Gesagte gilt für positiven Draht, wie auch sämtliche Zählungen bisher mit dieser Polarität ausgeführt wurden. Wird die Polarität umgekehrt, so ergibt sich im allgemeinen ein gegenüber den geschilderten übersichtlichen Entladungsvorgängen bedeutend komplizierteres Bild. Es können zwar auch hier Zählausschläge erzielt werden, doch arbeitet das Z. viel unsicherer. Eine für diese Polarität charakteristische Erscheinung sind Relaxationsschwingungen, d. h. sich in gleichen Zeitabständen wiederholende Ausschläge. Der Abstand zwischen solchen Ausschlägen ist oft bis zu einer viertel Sekunde lang. Systematische Untersuchungen mit dieser Polarität dürften in verschiedener Hinsicht wichtig sein und sollen in einer folgenden Arbeit behandelt werden.

18. *Verschiedenes.* Eine merkliche Zündverzögerung besteht beim Z. nicht, im Gegensatz zum Spitzenzähler (Spitze negativ!), wie in Übereinstimmung mit verschiedenen Autoren festgestellt wurde. D. h., die Gasentladung beginnt „augenblicklich", wenn das zu zählende Quant ionisiert hat. Dadurch eignet sich das Z. gut für Koinzidenzversuche, es wurde ja gerade aus den Koinzidenzversuchen auf diese geringe Zündverzögerung geschlossen (s. zweiter Teil). Eine Leuchterscheinung bei den Entladungen konnte (visuell) nicht wahrgenommen werden. Der Ionisations- (Sättigungs-) Strom durch das Z. vor dem Erreichen der Anfangsspannung ist viel zu klein, als daß er eine merkliche Nullpunktsverschiebung des Leuchtfleckes hervorrufen könnte. Mit einem Messingrohr, das ein Quarzfenster von etwa 3 mm² Öffnung erhielt, wurde durch qualitative Versuche festgestellt, daß auch unpräparierte Z. für ultraviolettes Licht ziemlich empfindlich sind. Z. B. erzeugte ein brennendes Zündholz in etwa 30 cm Entfernung vom Fenster schon so viele Ausschläge, daß bei weitem nicht mehr gezählt werden konnte. Nähere Untersuchungen hinsichtlich der Lichtempfindlichkeit des Z. sind unterdessen von B. Rajewsky[1]) veröffentlicht worden.

19. *Vorstellungen über die Arbeitsweise des Zählrohres.* Bei den Zählentladungen handelt es sich um Stoßentladungen, für die die Townsend-Schumannsche Theorie in Betracht kommt, d. h. die Anfangsspannung ist anscheinend durch diese Theorie gegeben (9.), wenn auch gerade bei den Abmessungen und Drucken, die beim Z. als normal anzusehen sind, wo der Drahtdurchmesser anfängt vergleichbar zu werden mit der mittleren freien Weglänge des Z.-Gases, eine zahlenmäßige Berechnung der Anfangsspannung bisher nicht möglich ist.

---

[1]) B. Rajewsky, Phys. ZS. **32**, 121, 1931.

Daß beim Überschreiten der Anfangsspannung nicht sofort eine Entladung zu erfolgen braucht, sondern daß es dazu eines Anstoßes von „außen" bedarf, ist eine sehr allgemeine Erscheinung bei Stoßentladungen. Es müssen auf irgend eine Weise freie Träger im Gasraum erzeugt werden, damit der metastabile Zustand der überschrittenen Anfangsspannung gestört wird und sich in einer Entladung auswirkt. Welcher Art diese freien Träger sein müssen, damit sicher eine Zählentladung eingeleitet wird, ist noch nicht allgemein zu beantworten. Die lichtelektrischen Versuche [18.[1])], wo einzelne Elektronen geringer Geschwindigkeit aus der Rohrwand ausgelöst werden, sprechen dafür, daß ein einzelnes Elektron zu einer Zählentladung anregen kann, es fragt sich nur, wie groß die Wahrscheinlichkeit hierfür ist, ob nicht etwa z. B. die Anlagerung hier eine stark wahrscheinlichkeitvermindernde Rolle spielt.

Der Verlauf der Gasentladung konnte noch nicht näher verfolgt werden, es wurde nur festgestellt, daß vom Einsetzen bis zum Abreißen höchstens etwa $2 \cdot 10^{-5}$ sec vergehen (5). Besonderes Interesse verdienen die Fälle, wo Anfangsspannung = Abreißspannung ist. Man wäre zunächst geneigt, einfach zu schließen, daß hier das Feld nicht merklich durch Raumladung verzerrt wird. Gegen diesen Schluß sprechen verschiedene theoretische Erwägungen. Auf eine theoretische Betrachtung dieser Vorgänge soll jedoch erst eingegangen werden, wenn mehr experimentelle Ergebnisse vorliegen.

Setzte man voraus, daß die Entladung das Z.-Feld nicht merklich verzerrt, so ist bei einer Schaltung nach Fig. 6 und den hohen Werten von R von vornherein zu erwarten, daß wegen der fallenden Strom-Spannungscharakteristik derartiger Entladungen die Spannung am Z. auf die Anfangsspannung fällt. Ist die Anfangsspannung erreicht, so kann man nur zwei Möglichkeiten erwarten: entweder die Entladung reißt ab, oder sie wird bei dieser Spannung stationär. Beide Möglichkeiten realisieren sich, die eine im richtig arbeitenden Z. (bei Grenzausschlägen), die andere in Gestalt des Verweilpunktes, was also für unverzerrtes Feld spricht. Welche der beiden Möglichkeiten eintritt, hängt von noch näher zu untersuchenden Eigenschaften, vor allem der Z.-Wand und des Gases ab.

Bei Überausschlägen (7b.) wird die Anfangsspannung unterschritten, was auf Raumladungseinflüsse hinzudeuten scheint. Das Auftreten von Überausschlägen hängt offenbar von der Ausbreitungsmöglichkeit der Trägerlawine nach der Seite, d. h. in Richtung der Rohrachse ab, und zwar

[1]) B. Rajewsky, Phys. ZS. **32**, 121, 1931.

begünstigt große Z.-Länge Überausschläge. Daß bei Überausschlag der Verweilpunkt sehr viel seltener ist als bei Grenzausschlag, ist nicht zu verwundern. Je größer der Überausschlag ist, d. h. je weiter der Ausschlag über den Verweilpunkt hinausgeht, desto länger bleibt ja die Anfangsspannung unterschritten (bis $2 \cdot 10^{-4}$ sec mehr), was natürlich für eine Wiederherstellung des Zustandes des Gases, wie er vor der Entladung war, günstig ist. Befindet sich aber das Gas in neutralem Zustand, so wird beim Wiederüberschreiten der Anfangsspannung keine Zündung — denn als solche ist das Einsetzen der Verweilpunktsentladung anzusehen — erfolgen.

Im übrigen sind weitere experimentelle Ergebnisse abzuwarten, bevor die mit den Überausschlägen zusammenhängenden Erscheinungen näher gedeutet werden können.

Koinzidenzversuche.

20. *Schaltung, Allgemeines.* Die Braunsche Röhre mit den üblichen vier Ablenkplatten ist ein sehr ideales Instrument zur Untersuchung von Koinzidenzen (in der Folge K.), d. h. von Ausschlägen, die zeitlich und ursächlich zusammenfallen, indem sie in verschiedenen Z. durch ein und dasselbe Strahlungsquant (oder dessen Sekundär- usw. -Quant) ausgelöst werden. Es wurden bisher K.-Versuche z. B. in der Weise angestellt, daß man zwei Z. auf denselben Filmstreifen registrieren ließ und dann diejenigen Ausschläge als K. ansah, deren Entfernung auf dem Filmstreifen sehr klein ist[1]). K. sind bei solchen Methoden offenbar nicht besonders markant, verglichen mit K., die eine nach Fig. 13 aufgebaute Anordnung liefert, die sich prinzipiell in nichts von der Schaltung nach Fig. 1 unterscheidet. Koinzidierende Ausschläge werden hier ein Bild erzeugen, das die Diagonale bildet in einem Quadrat, dessen Seiten die Einzelausschläge zeichnen (Fig. 14a). In Wirklichkeit entsteht zwar ein von diesem theoretisch erwarteten etwas abweichendes verzerrtes Bild, diese Verzerrungen stellen aber nur einen Schönheitsfehler dar. Sie sind nicht ganz zu beseitigen, wenigstens bei der hier verwendeten B., haben aber auf die Ergebnisse keinen Einfluß.

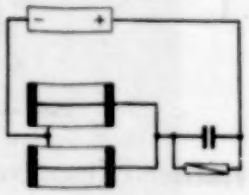


Fig. 13.

Der Hauptvorzug dieser Anordnung besteht darin, daß die dreierlei Ausschläge (Fig. 14) in idealer Weise organisch gekoppelt sind, daß K.

[1]) W. Bothe u. W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **56**, 751, 1929.

besonders deutlich in Erscheinung treten, und daß „falsche K." praktisch immer als solche erkannt werden, wenigstens bei photographischer Registrierung. Wenn auch die photographische Registrierung, die sich ja hier sehr einfach gestalten läßt, einer Beobachtung mit dem Auge außerordentlich überlegen ist, so kann hier doch auch die visuelle Beobachtung sehr gut angewandt werden, was für Vorversuche usw. wichtig ist. Bei photographischer Registrierung wird sich, wie gezeigt werden wird, eine Korrektion auf falsche K. meist erübrigen.

21. *Die in Wirklichkeit von den Ausschlägen gezeichnete Figur* ist in Fig. 14b schematisch dargestellt (vgl. auch photographisch Fig. 17). A_1 stellt den von C_1 (näher bei der Kathode), A_2 den von C_2 herrührenden Einzelausschlag dar, K eine K. Es fallen zweierlei Abweichungen von dem erwarteten Bilde auf, 1. die eigentümlich geschwungene Form von A_2, 2. die Winkelabweichung gegenüber den bei statischer Ablenkung von 0 aus beschriebenen, ungefähr rechtwinkligen Achsen A_s. Die geschwungene Form von A_2 (die bei verschiedenen Ausschlägen nur wenig variiert), rührt davon her, daß die Aufladung nicht geerdeter Ablenkplatten durch Träger in eigenartiger Weise abhängig ist von der Lage des Kathodenstrahlbündels gegenüber den Ablenkplatten, wie durch statische Ablenkversuche leicht nachgewiesen werden konnte. Im einzelnen sind diese Verhältnisse nicht sehr übersichtlich, was aber in diesem Zusammenhange belanglos ist, da es hier nur darauf ankommt, die dreierlei Ausschläge voneinander zu unterscheiden. Die Winkelabweichungen der Ausschläge gegenüber den senkrechten Achsen A_s rühren her von der in der Ersatzschaltung Fig. 16 eingezeichneten Kapazität C_L der Zuleitungen von den Z.-Drähten zu den Ablenkplatten gegeneinander, bzw. von diesen Ablenkplatten selbst gegeneinander, wie das durch Vergrößerung dieser Kapazität leicht nachzuweisen war. Erfolgt z. B. im Z. 1 eine Entladung, so wird dadurch nicht nur C_1 aufgeladen, sondern über das kleine C_L wird auch C_2 influenziert, und zwar in demselben Sinne wie C_1. Dies hat dann die Winkelabweichung des Ausschlages A_1 zur Folge. Um den Winkel zwischen den beiden Ausschlägen A_1 und A_2 möglichst zu 90° zu machen, hat man die Kapazität der Zuleitungen gegeneinander unschädlich zu machen, z. B. dadurch, daß man zwischen die beiden Zuleitungen eine geerdete leitende Fläche (F in Fig. 18) bringt, was bei den K.-Versuchen geschah. Dadurch wurde erreicht, daß die Winkelabweichungen nur mehr wenige Grade betrugen.

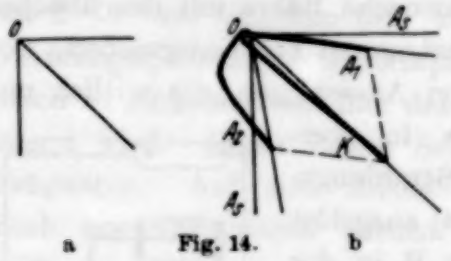


Fig. 14.

Natürlich ist es außerdem zweckmäßig, die Zuleitungen möglichst kurz zu machen[1]).

22. *„Automatische Zeitablenkung"*. Bei den stark gekrümmten Ausschlägen A_2 decken sich Hin- und Rückgang des Leuchtfleckes nicht. Die in Fig. 14b stark ausgezogenen Linien (ebenso wie die Schwärzung der Fig. 17) werden durch den zurückwandernden Leuchtfleck erzeugt, vom Hingang ist unter gewöhnlichen Umständen wegen des raschen Verlaufes der Gasentladung nichts zu sehen. Nur bei verdunkeltem Raum und ausgeruhtem Auge ist auch vom Hingang etwas zu sehen, und zwar ein schwacher Leuchtschweif gegen Ende des Hinganges, der praktisch geradlinig in der Richtung der Winkelabweichung verläuft, wie es Fig. 15 andeutet. Die

Fig. 15.

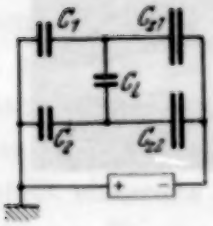


Fig. 16.

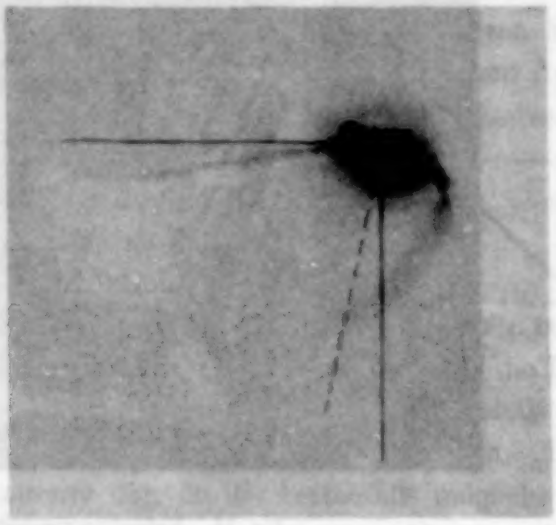


Fig. 17.

Zunahme der Leuchtintensität gegen Ende des Hinganges besagt, daß die Geschwindigkeit des Leuchtfleckes abnimmt, d. h. daß die Aufladung der Kapazitäten (Z. + Ablenkplatten + Zuleitung) gegen Ende verzögert wird. Bei dem schnellen Hingang besteht also die Rückwirkung des Ausschlages A_2 (der in C_2 erzeugt wird) auf C_1 (das sowohl die Winkelabweichung als auch die Krümmung des Ausschlages A_2 erzeugt) nur in einer Influenzwirkung über C_L, d. h. Winkelabweichung. Beim Rückgang dagegen ist die Wanderungsgeschwindigkeit des Kathodenstrahles viel geringer, so daß eine

[1]) Die photographische Aufnahme Fig. 17 ist bei starker Winkelabweichung gemacht (mit Photoapparat), wobei durch Bestrahlung der Z. für hinreichend viele Ausschläge pro Sekunde gesorgt wurde. K. sind wegen ihrer Seltenheit nicht sichtbar. Belichtung etwa 10 sec, etwa 100 Ausschläge, etwa natürlicher Größe.

merkliche Aufladung der nicht geerdeten C_1-Platte durch Träger erfolgen kann, d. h. Krümmung des Ausschlages.

23. *Die Koinzidenzausschläge* verlaufen im allgemeinen fast genau diagonal, insbesondere sind die Enden der K.-Ausschläge unter sich ganz gleichartig. Abgesehen von der statistischen Verteilung der später definierten echten und falschen K., geht schon daraus hervor, daß beim Z. praktisch keine Zündverzögerung auftritt.

24. *Anordnung der Zählrohre.* Bisher wurde nur die natürliche Strahlung — wie gezeigt werden wird, kommt nur die Heßsche Ultrastrahlung in Betracht — in bezug auf K. untersucht, insbesondere wurde die Abhängig-

Fig. 18. Koinzidenzanordnung.

keit der Intensität dieser Strahlung von der Einfallsrichtung zu ermitteln gesucht. Deshalb wurden die Z. so angeordnet, daß ihre räumliche Lage in ablesbarer Weise geändert werden konnte, wie das aus Fig. 18 ersichtlich ist. Der Winkel, den die Zählrichtung, d. h. die Verbindungslinie der Z.-Mittelpunkte, mit der Wagerechten einschließt, kann hier auf einer Skale abgelesen und von 0 bis 180° geändert werden. Außerdem kann der Abstand der Z.-Achsen voneinander in weiten Grenzen geändert werden. Die beiden Z. können mittels biegsamer Vakuumleitungen auf genau denselben Druck gebracht werden, werden dann aber durch Glashähne abgeschlossen, so daß das Vakuum hinreichend lange konstant bleibt. Das Azimut der wagerechten Achse kann durch Drehen des ganzen Gestelles geändert werden. Die Zuleitungen zur B. bestehen aus isolierter Litze. Von einer Panzerung irgendwelcher Art wurde zunächst gänzlich abgesehen. Wie sich das auf

die Messungen auswirkt, wird später diskutiert. Die Apparatur ist im Erdgeschoß des dreistöckigen Gebäudes des Elektrophysikalischen Laboratoriums der Technischen Hochschule München aufgestellt.

25. *Falsche Koinzidenzen.* Das K.-Bild kann auch dadurch auftreten, daß die Anregung in den beiden Z. nicht durch dasselbe Quant erfolgt, sondern daß die Ausschläge zufällig „zu gleicher Zeit" erfolgen. Die Güte der Anordnung wird wesentlich durch die Zeitspanne bestimmt, innerhalb deren nicht ursächlich miteinander verknüpfte Ausschläge den Anschein einer K. erwecken. Um diese Zeitspanne für unsere Apparatur anzugeben, hat man sich zu überlegen, welches Bild für verschiedene Zeitdifferenzen zwischen den Anregungen entstehen muß. Man sieht leicht, daß man nur dann eine falsche K. nicht von einer echten K. unterscheiden kann, wenn die Entladung des einen Rohres gerade während der sehr kurzen Dauer der Gasentladung im anderen Rohr einsetzt. Liegt zwischen dem Augenblick des Abreißens der Entladung im einen Rohr und dem Einsetzen der Entladung im anderen Rohr eine kurze Zeit, so erscheint der Ausschlagsverlauf im Sinne der Fig. 19, wo der Anstrich S verrät, daß es sich nicht um eine K. handelt. Überschlägt man, wieviele falsche K. je Minute, k_f, zu erwarten sind, wenn z. B. die minutliche Zahl der Einzelausschläge für jedes Z. $n = 100$/min (mit solchen Werten wurde gearbeitet) und die Dauer der Gasentladung zu $T_e = 2 \cdot 10^{-5}$ sec angenommen wird, so erhält man, wie eine einfache Überlegung zeigt, $k_f = 2\,n^2\,T_e = 6 \cdot 10^{-3}$/min. Dieser Wert stellt einerseits ein Maximum dar, da die bestenfalls mögliche Entladungsdauer T_e eingesetzt wurde, andererseits ist er zu klein, weil eine, wenn auch nur sehr kurze Zeit zwischen dem Abreißen der einen Entladung und dem Beginn der anderen liegen muß, damit ein deutlicher Punkt S registriert wird. Bedenkt man, daß die minutliche K.-Zahl k (echte K.) bei $n = 100$ bei meinen Versuchen bis zu 20/min betrug, so sieht man, daß hier eine Korrektion auf falsche K. vollkommen zu vernachlässigen wäre.

Fig. 19.

26. *Falsche Koinzidenzen bei visueller Beobachtung.* Bisher wurde nun nicht photographisch registriert, sondern nur mit dem Auge beobachtet. Hier liegen die Verhältnisse allerdings lange nicht so günstig, und zwar nur deshalb, weil der Anstrich S nicht mit Sicherheit beobachtet werden kann, wegen der vielen oft rasch aufeinander folgenden Einzelausschläge. Hier ist zunächst zu erläutern, welche Ausschläge bei den bisherigen Zählungen überhaupt als K. gezählt wurden. Da, wie gesagt, hier einerseits der Anstrich S als Kriterium für die Echtheit versagt und andererseits die Länge der Einzelausschläge nicht ganz konstant ist, sondern in den meisten

Fällen um etwa 10% schwankt (es wurde meist mit Überausschlägen gearbeitet), so wurden diejenigen Diagonalausschläge als K. gezählt, die innerhalb einer durch den Schwankungsbereich der Ausschläge bestimmten Raute endigten, wie das Fig. 20 erläutert. Bei dem bisher meist benutzten Falle eines maximalen Ausschlages von 3 cm (bei 20 mm Hg im Z.) betragen die Schwankungen etwa 10%, so daß die Rautenseite etwa 3 mm lang war. Diese Raute wurde einfach auf den Leuchtschirm aufgezeichnet oder ausgeblendet. Die bei diesem Verfahren auftretenden falschen K. wurden auf folgende Weise bestimmt: die beiden Z. wurden in möglichst großem Abstand voneinander aufgestellt, wobei ihre Achsen wagerecht und zusammenfallend gewählt wurden, so daß sie sich gegenseitig eine möglichst kleine Zielscheibe darboten. Der Abstand der Rohrmittelpunkte betrug ungefähr 80 cm, $n_1 \approx n_2 \approx 96$/min (100 Ausschläge in 62,2 bzw. 63,0″). Bei einer Rautenseite von 3 mm ergaben sich 9 + 8 falsche K. in 30 + 30 min, so daß also $k_f = (9 + 8)/60 = 0{,}28$/min. Es ist ja mit Sicherheit zu erwarten, daß es sich hier ausschließlich um falsche K. handelt, insbesondere da die Intensität der Ultrastrahlung in horizontaler Richtung sehr klein ist. Obwohl natürlich die statistische Genauigkeit ($1/\sqrt{17} = 24\%$) dieses Wertes für exakte Messungen viel zu gering ist, kann doch gesagt werden, daß auch bei der visuellen Beobachtung die falschen K. meist keine Rolle spielen (vgl. Fig. 21).

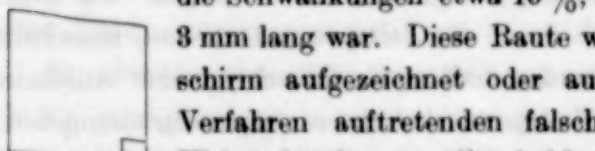


Fig. 20.

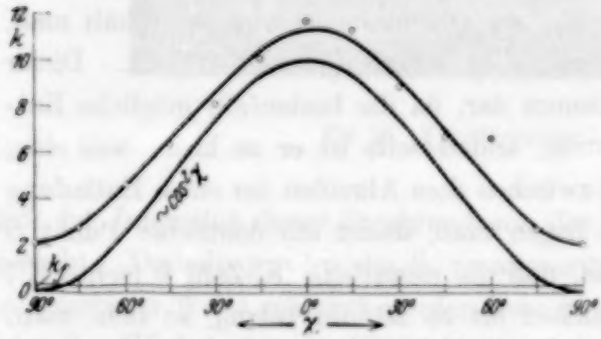


Fig. 21. Minutliche Koinzidenzen K in Abhängigkeit von der Zählrichtung.

Damit ist auch gezeigt, daß es berechtigt ist, bei dieser Anordnung von einer Panzerung abzusehen, wenigstens was die falschen K. anbelangt, die ja durch Panzerung noch wesentlich vermindert werden könnten, da sie n^2 proportional sind.

27. Bei der *Bemessung der Koinzidenzanordnung* war einerseits der Wunsch maßgebend, hinreichend viele K. zu erhalten, damit die Zählungen nicht zu lange dauerten. Andererseits durften der Einzelausschläge n nicht zu viele werden, wegen der n^2 proportionalen falschen K., d. h. Abmessungen der Z. nicht zu groß. Um bei gegebenen Z. möglichst viele K. zu erhalten, müssen die Z. in möglichst geringen Abstand voneinander gebracht werden.

Dies hat zur Folge, daß dann sehr divergente Strahlungsrichtungen zu den K. beitragen, was natürlich gerade für Richtungsmessungen von Nachteil ist. Bei den bisherigen Messungen wurden Al-Rohre verwendet von 17 cm Länge, 3,3 cm Durchmesser und einem Abstand der Rohrachsen von nur 4 cm. Trotz dieses geringen Abstandes genügt das Auflösungsvermögen für vorläufige Überschlagsmessungen, was aus den Ergebnissen unmittelbar ersichtlich ist (Fig. 21).

28. *Messungen der Intensität des natürlichen Effektes in Abhängigkeit von der Zählrichtung.* Bei den Messungen zu Fig. 21 wurde zunächst folgendermaßen vorgegangen: die Zählrichtung (= Verbindungslinie der Z.-Mittelpunkte) wurde von 15 zu 15° gegen die Wagerechte geändert, von 0 bis 180°, und in jeder Stellung wurde 2 Minuten lang gezählt. Nachdem 180° erreicht waren, wurde wieder bei 0° begonnen. Dies geschah in der Absicht, von einem etwaigen langsamen Gang der Strahlungsintensität unabhängig zu werden. Wie sich später zeigte, war dies nicht nötig, da die Intensitätsschwankungen innerhalb der Gesamtdauer der einzelnen Zählungen ($\backsim$ 1 h) auf alle Fälle unterhalb der hier erreichten statistischen Genauigkeit liegen. Bei diesen Messungen besteht der Nachteil, daß jeder sich ergebende Kurvenpunkt eine andere statistische Genauigkeit aufweist. Deshalb wurde bei den weiteren Zählungen so vorgegangen, daß in jeder Zählrichtung immer gleich viele K. gezählt wurden und die dazu nötige Zeit abgestoppt wurde. Die Fig. 21 stellt die Mittelung über sämtliche Zählungen dar, wobei die durchschnittliche minutliche K.-Zahl k als Funktion des Winkels der Zählrichtung gegen die Wagerechte aufgetragen ist. Diese Zählungen wurden an verschiedenen Tagen, aber alle bei einem Druck in den Z. von 20 mm Hg und einem maximalen Ausschlag von 25 bis 30 mm gemacht, nachdem gefunden worden war, daß sich k bei diesem Druck innerhalb dieser Ausschlaggrenzen nur wenig änderte (vgl. Fig. 23).

Obwohl es sich hier nur um verhältnismäßig sehr grobe Messungen handelt, sowohl wegen der geringen statistischen Genauigkeit, als auch wegen des geringen räumlichen Auflösungsvermögens der Anordnung, gibt die Fig. 21 offenbar doch ein ganz gutes Bild von der Intensitätsverteilung des natürlichen Effektes, der hier, wie gezeigt werden wird, gleichbedeutend ist mit dem Effekt der Heßschen Strahlung (in der Folge H.). Es wurden für die einzelnen Kurvenpunkte nur etwa $K = 40$ bis 90 Ausschläge gezählt, so daß der mittlere statistische Fehler $1/\sqrt{K}$ etwa 14 — 9,5 % beträgt. Infolge des geringen Abstandes der Z.-Achsen voneinander von nur 4 cm ist das Auflösungsvermögen in der Ebene durch die Z.-Achsen natürlich

noch schlechter als in der Ebene senkrecht zu den Z.-Achsen, wenn auch das letztere das wesentlichere ist.

29. *Vergleich mit Messungen von Myssowsky und Tuwim.* Die Fig. 21 ist in befriedigender Übereinstimmung mit Messungen von L. Myssowsky und L. Tuwim[1]), die durch Abschirmungsmessungen auf einem Leningrader Wasserturm den integralen Verlauf der Intensität bestimmen, $\int_0^{\chi} J(\chi)\, d\Omega$, wenn $J(\chi)$ die Intensität der Strahlung bei einem von der Senkrechten um χ abweichenden Einfallswinkel bedeutet (die dort als vom Azimut unabhängig gefunden wurde), und $d\Omega$ das Raumwinkelelement darstellt. Um die Ergebnisse meiner Messungen mit den Ergebnissen von Myssowsky und Tuwim vergleichen zu können, wurde in Fig. 21 ersetzt durch $J_0 \cos^2 \chi$, χ in dem obigen Sinn. Dies erscheint berechtigt, wenn man nach Myssowsky und Tuwim annimmt, daß die Intensität für $\chi = 90^0$ zu 0 wird, so daß der endliche Wert der Fig. 21 für $\chi = 90^0$ von dem schlechten Auflösungsvermögen unserer K.-Anordnung herrührt. In Fig. 22 sind $J_0 \int_0^{\chi} \cos^2 \chi\, d\Omega = (1 - \cos^3 \chi) \cdot \text{const}$ (ausgezogen), der theoretisch zu erwartende Verlauf nach Myssowsky und Tuwim[2]) (gestrichelt), und die Meßpunkte dieser Autoren dargestellt. Die Übereinstimmung erscheint befriedigend, wenn man die Verschiedenartigkeit der Methoden und Verhältnisse bedenkt.

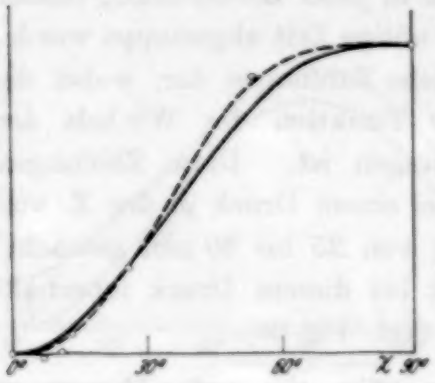


Fig. 22.

Fig. 21 gibt, wie aus dem folgenden deutlich wird, allerdings nur dann die Intensitätsverteilung der H. richtig wieder, wenn die Wahrscheinlichkeit, mit der H.-Quanten Ausschläge hervorrufen, unabhängig ist von der Einfallsrichtung, was jedenfalls nicht streng der Fall ist.

30. Um zu zeigen, *daß der natürliche Effekt im wesentlichen von der Heßschen Strahlung verursacht wird* und nicht etwa von radioaktiven Strahlungen der Erde herrührt, wurde von unten abgeschirmt. Unter die senkrecht übereinander in 4 cm Achsenabstand befindlichen Z. wurden Eisenstücke

[1]) L. Myssowsky u. L. Tuwim, ZS. f. Phys. **36**, 615, 1926.

[2]) Es wird ein Intensitätsverlauf als Funktion des Einfallswinkels berechnet für isotrope Strahlung, die in die Atmosphäre der Erde einstrahlt, unter Vernachlässigung der Erdkrümmung, und bei Annahme eines exponentiellen Absorptionsgesetzes.

gebracht, deren gesamte Abmessungen etwa $35 \times 23 \times 8\ cm^3$ betrugen. Diese 8 cm dicke Eisenschicht hätte radioaktive Strahlung von unten stark schwächen müssen. In den Ergebnissen zeigt sich aber kein merklicher Einfluß dieser Panzerung; ohne Fe: 50 + 50 K. in 5′ 16″ + 5′ 57″, mit Fe: 50 + 50 K. in 5′ 00″ + 5′ 49″.

31. *Die Ansprechwahrscheinlichkeit w für Heßsche Strahlung.* Es hat sich gezeigt, daß die minutliche K.-Zahl k (bei fester Zählrichtung) sehr stark abhängig ist von den Bedingungen, unter denen die Z. arbeiten. Dies geht aus den Kurven Fig. 23 deutlich hervor, wo für senkrechte Zählrichtung k als Funktion der Zählspannung U_0 aufgetragen ist für Drucke von 10 bis 40 mm Hg. Wenn auch die geringe statistische Genauigkeit (vgl. Tabelle S. 376) und die wenigen Meßpunkte noch nicht genügen, um den genauen Verlauf der Kurven deutlich werden zu lassen, so ist doch schon zu erkennen, daß 1. k stark zunimmt mit steigendem Druck, und daß 2. Sättigung eintritt mit zunehmendem Ausschlag, d. h. mit zunehmender Zählspannung. Die letztere Tatsache ist ja nach Fig. 12 zu erwarten. Leider konnte bisher wegen Selbsterregung ein weiterer Verlauf dieser Sättigung nach höheren Spannungen hin nicht verfolgt werden. Bei Sättigung bringt also eine Erhöhung der Zählspannung keine Vergrößerung von k. Für diesen Fall dürfte der Schluß berechtigt sein, daß die Z. auf *alle* diejenigen Quanten ansprechen, die innerhalb der Z. mindestens einmal ionisieren. Aus der Druckabhängigkeit des Sättigungswertes von k folgt dann, daß die Wahrscheinlichkeit, daß die Quanten innerhalb der Z. mindestens ein Ionenpaar bilden, stark mit dem Druck zunimmt, bei diesen geringen Drucken. Auf alle Fälle ist zu sehen, daß die Ansprechwahrscheinlichkeit der Z. für H.-Quanten (was auch immer deren Natur sei) bei diesen Drucken von einigen Zentimeter Hg wesentlich kleiner als 1 ist, d. h. daß viele Quanten die Z. durchsetzen, ohne angezeigt zu werden. Aus diesem Grunde kann aus dem Verlauf der Kurven Fig. 21 nicht ohne weiteres auf den Intensitätsverlauf der H. geschlossen werden, denn es ist anzunehmen, daß w vom Einfallswinkel abhängig ist.

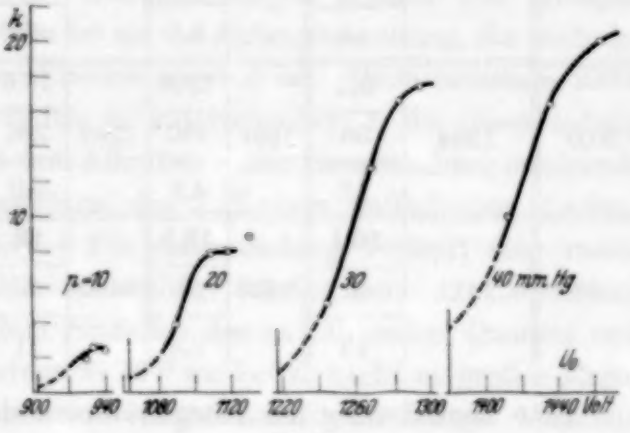


Fig. 23.

p mm Hg	$A_{max.}$ mm = 10 U_0 Volt		20 U_0		30 U_0		40 U_0		Ausschlag in mm
10,0	—	—	930	**1,9**	934	**2,6**	940	**2,4**	k = Koinz./min.
		—		71		63		50	K = gezählte K.
		—		12		13		14	$100/\sqrt{K}$ = mittl. stat. Fehler in %
20,0	1090	**3,9**	1108	**7,9**	1118	**8,1**	1130	**8,9**	k
		50		220		520		50	K
		14		6,8		4,4		14	$100/\sqrt{K}$
30,0	1244	**5,1**	1267	**12,8**	1282	**16,6**	1294	**17,5**	k
		36		440		280		260	K
		17		4,8		6,0		6,2	$100\sqrt{K}$
40	1411	**10,1**	1436	**16,5**	1463	**20**	—	—	k
		61		95		80		—	K
		13		9,2		11		—	$100\sqrt{K}$

Eine Bestimmung des Intensitätsverlaufes in der eben beschriebenen Art ist aber auch dann sehr problematisch, wenn $w = 1$, da ja dann die Größe und Art der gezählten Quanten überhaupt nicht mehr ins Spiel kommt. Es wäre im Gegenteil interessant, den Verlauf der Kurven im Sinne der Fig. 21 für verschiedene Drucke zu kennen, d. h. für verschieden große mittlere w. Aus den Abweichungen des Verlaufes solcher Kurven könnte ja auf die Abhängigkeit des w von der Einfallsrichtung geschlossen werden.

Es dürfte mit den bisherigen Messungen die Brauchbarkeit der Koinzidenzanordnung gezeigt sein, wenn auch die Ergebnisse selbst noch zu ungenau sind, um nähere Schlüsse daraus zu ziehen. Es sei zum Schluß noch der folgende Einwand wiederlegt; man könnte vermuten, daß die Z. in der K.-Schaltung nach Fig. 13 nicht mehr ganz unabhängig voneinander arbeiten, wegen der zwischen ihnen vorhandenen Kopplung infolge der Wirkungen, die eine Entladung im einen Z. auf das andere ausübt [hauptsächlich Änderung des Ableitungswiderstandes und Influenzierung, d. h. „Winkelabweichung" (21.)], d. h. daß Ausschläge im einen Z. „unechte" Ausschläge im anderen Z. erzeugen. Gegen eine solche Vermutung spricht von den bisherigen Ergebnissen 1. der Verlauf der Kurve Fig. 21, wo ja die Extremwerte der minutlichen K. sich etwa um den Faktor 6 unterscheiden, bei praktisch denselben minutlichen Einzelausschlägen; 2. die Tatsache, daß die falschen K. (26.) unter denselben Zählbedingungen wie

oben, d. h. bei denselben minutlichen Einzelausschlägen, die ungünstigstenfalls zu erwartende Größe sicher nicht überschreiten, wie eine einfache Betrachtung zeigt. 3. ändern sich die Einzelausschläge nicht, wenn eines der beiden Z. abgeschaltet wird.

Zusammenfassung. Es wird gezeigt, daß sich eine gewöhnliche Braunsche Glühkathodenröhre als direkter Indikator für Geigersche Zählrohre eignet, ohne Anwendung von Verstärkern. Es werden die Entladungsvorgänge im Zählrohr untersucht, zunächst für richtig arbeitendes Z. normaler Polarität (Draht +). Zählentladungen können nur erfolgen, wenn die Spannung am Z. größer ist als die Anfangsspannung, die nach der Townsend-Schumannschen Theorie gegeben ist. Beim einzelnen Zählausschlag hat man zwei Abschnitte zu unterscheiden: 1. die Gasentladung durch das Z., und 2. das nach dem Abreißen dieser Gasentladung erfolgende Abklingen der in den Kapazitäten des Z.-Kreises befindlichen Ladung über den Ableitungswiderstand. Die Gasentladung verläuft sehr rasch, so daß sie im einzelnen noch nicht verfolgt werden konnte. Sie beginnt sehr genau gleichzeitig mit dem Einfallen des zu zählenden Quantes und dauert schätzungsweise höchstens $2 \cdot 10^{-5}$ sec bei Z. nicht zu großer Kapazität ($\sim$ 1 cm) und Ausschlägen von einigen Zentimeter Länge. Während dieser kurzen Zeit sinkt die Spannung am Z. entweder bis zur Anfangsspannung (Abreißspannung = Anfangsspannung, Grenzausschläge) oder unter die Anfangsspannung (Abreißspannung < Anfangsspannung, Überausschläge), eine Folge der fallenden Strom-Spannungscharakteristik der Townsend-Entladung. Ob die Entladung nach Erreichung der Anfangsspannung abreißt, ist in der Hauptsache eine Frage des Wandmaterials und des Gases. Der Z.-Draht ist bei den hier verwendeten Z. von untergeordneter Bedeutung. Ist die Gasentladung abgerissen, so entladen sich die Kapazitäten des Z.-Kreises über den Ableitungswiderstand, die Spannung am Z. steigt wieder über die Anfangsspannung an und erreicht nach bis zu 10^{-3} sec wieder die Spannung, die vor der Entladung am Z. lag. Bemerkenswert ist der Fall, daß die Abreißspannung = Anfangsspannung. Hier liegt der Schluß nahe, daß die Entladung ohne wesentliche Feldverzerrung durch Raumladung erfolgt. Es wird das falsch arbeitende Z. untersucht. Das richtige Arbeiten wird im allgemeinen nur dadurch verhindert, daß die normal eingeleitete Entladung nicht abreißt. Das Nichtabreißen kann auf zweierlei sehr verschiedene Weisen erfolgen: 1. die Entladung wird bei der Anfangsspannung stationär (Verweilpunkt), d. h. die Entladung verläuft zunächst normal, die Spannung sinkt bis zur Anfangsspannung (oder auch unter diese). Bei dieser Spannung (bzw. beim Wieder-

erreichen dieser Spannung) fließt aber jetzt ein Gleichstrom für längere oder kürzere Zeit — im Grenzfall dauernd — weiter. 2. kann das Nichtabreißen der Entladungen dadurch zustande kommen, daß die erste normal angeregte Gasentladung von sich aus zu neuen Entladungen Anlaß gibt, so daß eine längere oder kürzere, im Grenzfall unendlich lange Kette von aufeinanderfolgenden Entladungen entsteht (Selbsterregung). Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, die erste Art dieser falsch arbeitenden Z., wo ja die Entladung bei der konstanten Anfangsspannung erfolgt, dazu zu verwenden, Spannungen konstant zu halten. Es wird das richtig arbeitende Z. in bezug auf Zähleigenschaften untersucht. Es wird diskutiert, wie sich die Ansprechwahrscheinlichkeit des Z. während der Ausschläge verhält.

Es wird gezeigt, daß die verwendete Braunsche Röhre mit den üblichen vier Ablenkplatten in zueinander senkrechten Richtungen sich sehr gut für Koinzidenzversuche eignet. Es wird diskutiert, wieviel falsche Koinzidenzen bei photographischer Registrierung zu erwarten sind und die Größenordnung der falschen K. für visuelle Beobachtung in einem bestimmten Betriebsfall bestimmt. Es wird die Intensität des natürlichen Effektes in Abhängigkeit von der Zählrichtung, d. h. von dem Winkel, den die Verbindungslinie der Z.-Mittelpunkte gegen die Wagerechte bildet, bestimmt und verglichen mit Bestimmungen des Intensitätsverlaufes der Heßschen Ultrastrahlung durch Abschirmungsmessungen von Myssowsky und Tuwim. Es wird gezeigt, daß die Ansprechwahrscheinlichkeit der Z. auf diese Strahlung bei den bisher angewendeten Drucken usw. wesentlich kleiner als 1 ist.

Die Arbeit wurde im Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule München auf Anregung von Herrn Prof. W. O. Schumann ausgeführt, dem ich meinen wärmsten Dank sage. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für verschiedene Apparate, die sie zur Verfügung gestellt hat, zu Dank verpflichtet, Herrn Dr. Edler von den Siemens-Schuckert-Werken für die Überlassung eines Zählwerkes, Herrn Prof. Baumgartner für einen Morseschreiber.

Über die Beeinflussung der Na-Resonanzstrahlung durch Edelgase.

Von **L. v. Hámos** in Göttingen.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 7. September 1931.)

Die Resonanzfluoreszenz von Na-Dampf in Gegenwart von Zusatzgasen wird untersucht. Es war beabsichtigt, den Beweis für die Existenz der durch Stoß erzwungenen Übergänge zu erbringen. Auf Grund der Messungen konnten aber derartige Übergänge nicht nachgewiesen werden. Als neues Resultat ergab sich, daß die Edelgase keine meßbare Auslöschung der Na-Resonanzstrahlung verursachen. Die bisher beobachtete Auslöschung ist durch die starke Linienverbreiterung vorgetäuscht worden. Am Schlusse wird die Druckabhängigkeit der Stoßverbreiterung diskutiert.

Einleitung. Den Ausgangspunkt der hier zu beschreibenden Untersuchungen bildete folgende Problemstellung, auf die mich Prof. J. Franck hinwies:

Gibt es außer den spontanen Emissionen angeregter Atome und den Einsteinschen durch Licht erzwungenen Übergängen auch erzwungene Emissionen durch Zusammenstöße angeregter Atome mit anderen Partikeln? Auf die Möglichkeit solcher durch Stoß erzwungenen Emissionen ist verschiedentlich in der Literatur hingewiesen worden[1]).

Wenn solche Elementarprozesse auftreten, so verursachen sie eine Abkürzung der mittleren Lebensdauer des angeregten Zustandes. Stern und Volmer haben als erste gezeigt, daß die Lebensdauer angeregter Atome durch Stöße herabgesetzt wird, indem sogenannte Stöße zweiter Art entstehen. Durch sie wird die Anregungsenergie umgesetzt in alle möglichen anderen Freiheitsgrade der Bewegung der Stoßpartner. Es unterbleibt also die Lichtemission, oder aber es wird Licht von anderer Frequenz emittiert (sensibilisierte Fluoreszenz).

Im Gegensatz hierzu soll der gesuchte Effekt die Wahrscheinlichkeit des Überganges in den Grundzustand unter Lichtemission vergrößern. Die auftretende Frequenz muß dabei bis auf Verbreiterung gleich der eingestrahlten Resonanzfrequenz sein.

Eine Aussicht, den vermuteten Effekt zu finden, besteht nur dann, wenn man Stöße zwischen angeregten Atomen und anderen Molekülen untersucht, die keine oder zum mindesten nur selten Stöße zweiter Art

[1]) Gottfried Ramsauer, ZS. f. Phys. **40**, 675, 1927; P. Pringsheim, C. R. Soc. Pol. de phys. **5**, 169, 1930; R. M. Badger, ZS. f. Phys. **55**, 56, 1929.

hervorrufen. Nach einer größeren Zahl von Untersuchungen über Auslöschung der Fluoreszenz durch Zusatzgase sind hierfür geeignet Na-Atome, die durch Absorption von Licht der *D*-Linien angeregt werden, und Zusammenstöße mit sehr schwach auslöschenden Edelgasen erfahren.

Es mag schon hier erwähnt werden, daß die Untersuchung negativ verlaufen ist in bezug auf das Vorkommen der gesuchten, durch Stoß erzwungenen Übergänge, aber es ergaben sich im Verlauf der Arbeit Widersprüche zu früheren Literaturangaben, die geklärt werden konnten.

Unter anderem ergab sich, daß ein Zusatz von Helium oder Neon bis zu einem Druck von 100 mm die Natriumresonanzstrahlung nicht nachweisbar auslöscht.

Untersuchungsmethode. Wie eingangs erwähnt, verursachen die vermuteten erzwungenen Übergänge eine Abkürzung der mittleren Lebensdauer des angeregten Zustandes. Die direkte Messung von so kurzen Lebensdauern ist derartig schwierig, daß es geeigneter schien, ein indirektes Kriterium für die möglichen Veränderungen infolge erzwungener Übergänge zu suchen. Ein solches Kriterium finden wir, wenn wir die Größen betrachten, die für die Größe der Auslöschung der Fluoreszenz bei Gaszusatz maßgebend sind.

Stern und Volmer haben hergeleitet, daß die ursprüngliche Fluoreszenzintensität I_0 durch ein Zusatzgas vom Druck p auf einen Wert I_p vermindert wird, wobei folgende Formel gilt:

$$\frac{I_p}{I_0} = \frac{1}{1+\alpha \cdot p \cdot \tau}.$$

Hierin bedeutet τ die mittlere Lebensdauer und α eine individuelle Konstante des Zusatzgases. Nach dieser Formel muß bei der Verminderung der mittleren Lebensdauer das Intensitätsverhältnis I_p/I_0 ansteigen.

Demnach muß folgender Versuch durchgeführt werden. Es wird die Na-Resonanzstrahlung durch ein stark auslöschendes Gas, z. B. N_2, teilweise ausgelöscht. Nun wird ein zweites Gas zugesetzt, welches die Eigenschaft hat, Stöße mit den Na-Atomen auszuführen, die nicht Stöße zweiter Art sind, sondern nur die vermuteten erzwungenen Übergänge liefern. Durch diesen zweiten Gaszusatz muß die Fluoreszenz offenbar heller werden.

Die vermuteten erzwungenen Übergänge haben noch eine ganz andere Folge. Eine einfache thermodynamische Überlegung[1]) zeigt, daß zugleich

[1]) Bezüglich dieses Punktes möchte ich Herrn Dr. Zemansky für freundliche Diskussionen danken.

mit den Emissionsübergängen auch erzwungene Absorptionsübergänge stattfinden müssen. Die Gesamtabsorption muß demnach für die Resonanzlinie steigen, wenn ein Gas von der obigen Eigenschaft zugesetzt wird.

Es sei hier gleich bemerkt, daß die Edelgase Helium und Neon, wie sich im Laufe der Untersuchung ergab, tatsächlich keine Stöße zweiter Art mit Na-Atomen ausführen und deshalb als zweites Zusatzgas geeignet sind.

Versuchsanordnung. Die Anordnung war so getroffen, daß die Intensitäten der Resonanzstrahlung bei verschiedenen Gaszusätzen mittels einer photometrischen Nullmethode verglichen werden konnten. Fig. 1 zeigt das Schema der optischen Anordnung. Es wurden zwei gleiche und voneinander unabhängig füllbare Resonanzgefäße in einem gemeinsamen Ofen untergebracht. Das Licht einer intensiven Lichtquelle für die *D*-Linien (auf deren Eigenschaften noch einzugehen sein wird) wird unterteilt in die beiden Gefäße geleitet. Das Resonanzlicht der beiden Gefäße wird nun zu dem Photometer geführt, das im wesentlichen aus zwei Graukeilen und einem gewöhnlichen Spiegel besteht, an dessen Mitte durch Entfernen des Belages eine Kreisfläche durchsichtig gemacht worden ist. Das beobachtende Auge sieht so zwei Felder, deren Intensität mittels zweier gegenläufiger Graukeile derartig ausgeglichen werden kann, daß die Grenze zwischen den Feldern verschwindet. Aus der Größe der Verschiebung des Graukeiles kann in einfacher Weise das Intensitätsverhältnis ermittelt werden.

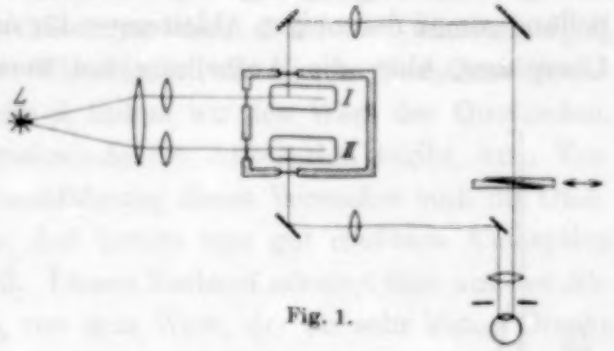


Fig. 1.

Die Einrichtungen für die Füllung der Resonanzgefäße, ferner die Gestalt der Resonanzgefäße wurde in Anlehnung an frühere Arbeiten des Instituts gewählt[1]).

Bei der Mehrzahl der Messungen wurde eine Na-Lampe nach Prof. Pirani[2]) als Erregerlichtquelle benutzt. Nur die letzten Kontrollmessungen,

[1]) R. Mannkopff, ZS. f. Phys. **36** 4. 315, 1926; W. Lochte-Holtgreven, ZS. f. Phys. **47**, 362, 1928.

[2]) Für die Überlassung dieser Lampen sei der Osram-Studiengesellschaft (Prof. Pirani) herzlicher Dank gesagt.

bei denen es auf eine möglichst breite und gleichmäßige Linie ankam, wurden mit einer Cario-Lochtelampe (Bauart Rollefson) durchgeführt.

Messung des Einflusses von Edelgaszusatz. Als erste Meßreihe wurde die Auslöschung der Fluoreszenz durch N_2 aufgenommen. Das Resultat ist in Fig. 2 dargestellt und bestätigt gut die Stern-Volmersche Beziehung. Der Halbwertsdruck ergibt sich zu 4 mm (bei 192° C) in guter Übereinstimmung mit Werten anderer Autoren. Wird nun dieselbe Messung in Gegenwart von 100 mm Helium ausgeführt, so ergibt sich die in Fig. 2 gestrichelte Kurve. Der Zusatz von Helium hat demnach eine starke Aufhellung zur Folge.

Aus dieser Meßreihe kann zunächst nicht auf die Existenz von erzwungenen Übergängen geschlossen werden. Es spricht zwar die Aufhellung gemäß den obigen Ableitungen für das Vorhandensein der gesuchten Übergänge, aber die Aufhellung bei verschwindendem N_2-Partialdruck

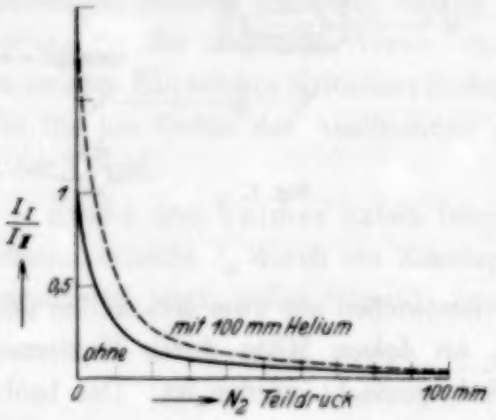


Fig. 2.

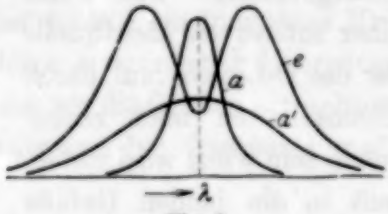


Fig. 3.

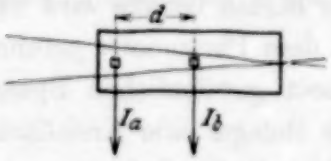


Fig. 4.

zeigt schon deutlich, daß Linienverbreiterungen hier eine wesentliche Rolle spielen.

In Fig. 3 sind qualitativ Emissions- und Absorptionslinien dargestellt. Die Emissionslinie e möge Selbstumkehr zeigen. Die Absorptionslinie wird durch N_2-Zusatz bei den in Frage kommenden Drucken nicht wesentlich verbreitert (siehe Diskussion) und sei deshalb für derartige Zusätze durch die Kurve a veranschaulicht. Ferner möge durch Edelgaszusatz die verbreiterte Linie a' entstehen. Es ist leicht einzusehen, daß bei derartigen Verhältnissen die Gesamtabsorption für a' größer ist als für a, d.h. die Fluoreszenzhelligkeit muß bei Edelgaszusatz steigen.

Die Entscheidung der Frage, ob die Wirkung des Edelgaszusatzes nur in einer Verbreiterung der Absorptionslinie besteht, oder ob tatsächlich erzwungene Übergänge hervorgerufen werden kann durch direkte

Messung der Absorption erfolgen. Dazu braucht die Versuchsanordnung nach Fig. 1 nur unwesentlich geändert werden. In Fig. 4 ist zur Veranschaulichung des Meßprinzips eines der Resonanzgefäße mit dem Fluoreszenzkegel schematisch dargestellt. Wir fassen zwei Volumina des Strahlenkegels ins Auge, die in Richtung des einfallenden Strahles um den Abstand d voneinander entfernt sein mögen. Die seitlich aus diesen Volumenelementen ausgestrahlte Resonanzintensität möge mit I_a bzw. mit I_b bezeichnet werden. Solange der Na-Dampfdruck im Resonanzgefäß sehr klein ist, kann die Absorption längs einer Strecke d vernachlässigt werden. Dabei wird ein bestimmtes Intensitätsverhältnis I_a/I_b gemessen, das nur von den geometrischen Daten der Meßanordnung abhängt. Wird der Na-Druck nun allmählich gesteigert, so geht die Volumenresonanz langsam in die Flächenresonanz über, d. h. das Verhältnis I_a/I_b wird immer größer und größer. Wir erhalten aus diesem Verhältnis direkt die Absorption längs der Strecke d, indem wir den Wert des Quotienten, der sich für den Grenzfall verschwindender Absorption ergibt, zum Vergleich heranziehen. Bei der Durchführung dieses Versuches muß die Ofentemperatur so gewählt werden, daß bereits eine gut meßbare Absorption längs der Strecke d erfolgen soll. Diesen Zustand erkennt man aus der Abweichung des Quotienten I_a/I_b von dem Wert, der für sehr kleine Drucke zu beobachten war[1]).

Der mit Heliumzusatz durchgeführte Versuch ergab nun, daß die Absorption durch den Gaszusatz kleiner geworden war. Diese zunächst qualitative Aussage entscheidet die oben gestellte Frage in dem Sinne, daß durch den Edelgaszusatz die Linie verbreitert worden ist. Würde man im Gegensatz dazu die zuerst beobachtete Aufhellung erzwungenen Übergängen zuschreiben, so müßte die Absorptionsmessung im Widerspruch zur Erfahrung auch Zunahme der Absorption ergeben.

Wir haben gesehen, daß durch Annahme einer starken Linienverbreiterung durch Edelgas alle beobachteten Tatsachen qualitativ erklärt werden können. Man könnte aber denken, daß dennoch erzwungene Übergänge vorhanden sind, aber ihre Wirkung auf die Absorption infolge der entgegengesetzten Wirkung der Verbreiterung der Beobachtung entgangen ist. Die Aufgabe bestand nun darin, Versuchsbedingungen zu schaffen, bei denen die Wirkung der Verbreiterung eliminiert werden kann. Als sehr wertvolles Hilfsmittel erwies sich bei diesen Versuchen ein longitudinales

---

[1]) Siehe auch A. Jablonski u. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **70**, 593, 1931

Magnetfeld, mittels dessen die Na-Absorptionslinie aufgespalten werden konnte[1]).

Versuche mit Zuhilfenahme des Zeemaneffektes. In Fig. 5 ist die Anordnung des Elektromagneten gezeichnet, in dessen Feld eines der Resonanzgefäße gebracht worden ist. Das erregende Licht fällt durch eine Bohrung des Poles in das Gefäß. Im übrigen ist die Anordnung nach Fig. 1 beibehalten worden.

Mit dieser Anordnung galt es erstens zu beweisen, daß die eingestrahlte Linie entsprechend der Annahme in Fig. 3 tatsächlich stark selbstumgekehrt war. Dann aber konnte auch nachgeprüft werden, ob es geeignetere Lichtquellen für die Durchführung der entscheidenden Versuche gibt.

Um das wesentliche dieser Methode zu veranschaulichen, ist in Fig. 6 die Aufspaltung bei normalem Zeemaneffekt angenommen. In Wirklichkeit

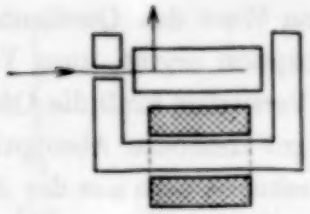


Fig. 5.

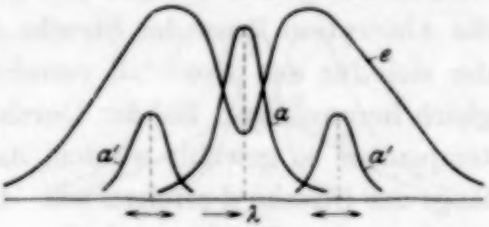


Fig. 6.

haben wir es mit anomaler Aufspaltung zu tun, aber das ändert das Prinzipielle der Sache nicht.

Die Bezeichnungen sind wie in Fig. 3, nur wird jetzt die durch das Magnetfeld aufgespaltete Linie mit a' bezeichnet. Der Mittenabstand der beiden Komponenten ist eine Funktion des angelegten Magnetfeldes. Für jeden Wert dieses Feldes erhalten wir eine bestimmte Gesamtabsorption und damit einen entsprechenden Wert der Resonanzstrahlung. Man kann also durch Variation des Magnetfeldes die Emissionslinie sozusagen abtasten und aus dem Gang der Resonanzintensität mit der Feldstärke Schlüsse in bezug auf die Erregerlinienform ziehen.

Mit dieser Methode ergaben sich für die Na-Lampe nach Pirani, mit der die obigen Versuche ausgeführt waren, folgende Resultate.

Es wurde die Lampe in drei charakteristischen Betriebszuständen untersucht, die wir mit „kalt", „mittel" und „warm" bezeichnen wollen.

Wurde die Lampe „kalt" betrieben, so war die Erregerlinie etwa von derselben Breite, wie die Absorptionslinie. Mit steigendem Mangetfeld rückten die Zeemankomponenten mehr und mehr an Stellen kleiner Er-

[1]) Siehe auch A. de Malinowski, Ann. d. Phys. **44**, 935, 1914.

regung. Dementsprechend nahm die Resonanz mit der Feldstärke ab. Wurde die Lampe „mittel" betrieben, so konnte kaum eine Änderung mit der Feldstärke beobachtet werden. Der Grund dafür ist, daß die Linienbreite jetzt größer war und infolge einer kleinen Selbstumkehr die Linienmitte abgeflacht worden ist. Somit konnte bei der relativ geringen Aufspaltung keine wesentliche Verminderung der Gesamtabsorption wahrgenommen werden. Bei dem „warmen" Betriebszustand ergaben sich die Verhältnisse, die in Fig. 6 angedeutet sind. Die Emissionslinie ist jetzt stark selbstumgekehrt. Es konnte bei den verwendeten Feldstärken das Anwachsen der Resonanz beobachtet werden, da die Komponenten in Gebiete höherer Emission rückten.

Entsprechend unseren früheren Annahmen müssen wir sagen, daß die ersten Versuche bei dem Betriebszustand „warm" stattgefunden haben, und gleich hinzufügen, daß die Meßergebnisse anders ausfallen müssen, wenn wir die Lampe z. B. kalt betreiben.

Es konnte tatsächlich eine entgegengesetzte Wirkung des Edelgases, also Auslöschung bei „kalter" Lichtquelle nachgewiesen werden.

Es erschien nun zweckmäßig, zu untersuchen, ob die Lampe von Cario-Lochte für unsere Untersuchung in dem Sinne geeignet ist, daß die emittierte Linie genügend breit ist und gleichmäßige Intensität über einen genügend großen Wellenlängenbereich besitzt.

Es wurde eine Ausführung nach Rollefson gewählt. Das Abtasten mit den Zeemankomponenten zeigte keine meßbare Veränderung der Resonanz bis zu der Feldstärke von 1000 Gauß. Wir können daraus schließen, daß die Linie über einen Bereich von $8 \cdot 10^{-2}$ Å nahezu gleichmäßige Intensitätsverteilung zeigte.

Die Wiederholung der Messungen bei Heliumzusatz hat nun ergeben, daß unter diesen Versuchsbedingungen die Resonanzintensität nicht beeinflußt werden konnte. Auch Neon—Heliumgemisch bis zu dem Druck von 100 mm ergab keine meßbare Änderung der Resonanz.

Auf Grund dieser Messung können wir feststellen, daß erzwungene Übergänge nicht nachweisbar waren.

Wir müssen noch frühere Messungen von Mannkopff über scheinbare Auslöschung durch Edelgase in anderer Weise deuten.

Schon Mannkopff wies auf die Möglichkeit hin, daß die von ihm beobachtete Auslöschung eine Folge der schmalen Emissionslinie und der verbreiterten Absorptionslinie sei. Nach obigen Messungen müssen wir sagen, daß der ganze Effekt auf diese Umstände zurückzuführen ist. Wir sind auch

in der Lage, aus den Mannkopffschen Werten die Verbreiterung durch Edelgaszusatz zu berechnen.

Wir legen unseren Berechnungen Fig. 7 zugrunde. Da mit sekundärer Resonanz gearbeitet wurde, so haben a und e dieselbe Form, die im wesentlichen der Dopplerverbreiterung entspricht. Nehmen wir an, daß durch den Zusatz die Halbwertsbreite Δ in den Wert Δ' übergeht, so daß $\Delta' = x\Delta$ ist, so wird die ursprüngliche Resonanzintensität I auf den Wert I' vermindert.

Die Auswertung der Integrale ergibt dann die Beziehung:

$$\frac{I'}{I} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{x^2+1}}, \qquad x = \sqrt{2\left(\frac{I}{I'}\right)^2 - 1}.$$

Mittels dieser Beziehung können wir die Mannkopffschen Messungen umdeuten und erhalten die Kurve in Fig. 8. Es ist darin die relative Ver-

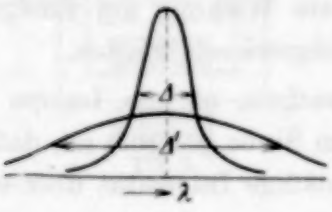


Fig. 7.

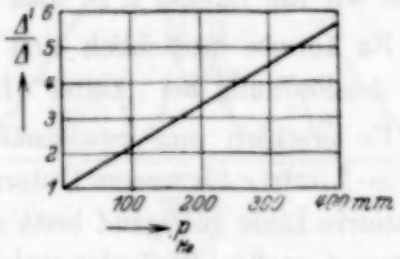


Fig. 8.

breiterung in Abhängigkeit vom Druck des Neon-Heliumgemisches aufgetragen.

Es soll noch bemerkt werden, daß die hier berechneten Verbreiterungen nur die obere Grenze für die tatsächlichen Werte darstellen. Es kann nämlich auch eine Verbreiterung von kleinerem Betrag den gleichen Effekt hervorrufen, sofern sie unsymmetrisch zur Linienmitte erfolgt. Daß aber nicht allein die Verlagerung der Linienmitte die scheinbare Auslöschung durch Edelgase hervorruft, geht aus dem Vergleich mit den Ergebnissen der Absorptionsversuche längs des Strahlenkegels (siehe oben) hervor.

Diskussion. Die gute Übereinstimmung der gemessenen Auslöschungskurve für Na mit der Formel von Stern und Volmer zeigt, daß die Form der Absorptionslinie bei N_2-Zusatz nicht merklich verändert wird. Es wird nämlich schon bei so kleinen Drucken verhältnismäßig stark ausgelöscht, daß bei den Drucken des Zusatzgases, die schon eine merkliche Verbreiterung verursachen würden, die Messung der Auslöschungskurve kaum noch mehr möglich ist.

Die Verbreiterung der Na-*D*-Linien durch Zusatzgase wurde bereits von W. Schütz[1]) gemessen. Es ergab sich z. B. für 4 mm N_2-Zusatz eine Verbreiterung von $7 \cdot 10^{-4}$ Å. Die Dopplerbreite von $1{,}9 \cdot 10^{-2}$ Å bei 180° C wird also nur unwesentlich verändert.

Für 200 mm Heliumzusatz kann aus den Messungen von Schütz eine Verbreiterung von $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ Å linear extrapoliert werden. Wir erhalten als obere Grenze dieses Wertes $4 \cdot 10^{-2}$ Å. Es liegt also entweder schon bei diesen Drucken eine Verschiebung der Linienmitte vor, oder die lineare Extrapolation ist nicht mehr zulässig.

Für die letztere Möglichkeit spricht auch ein Vergleich obiger Werte mit den Messungen von Füchtbauer und Schell[2]). Diese Autoren haben die Verbreiterung der Na-*D*-Linie durch etwa 1700 mm N_2 gemessen. Extrapoliert man aus der gemessenen Verbreiterung auf 4 mm Zusatzdruck linear, so erhält man etwa den zehnfachen Betrag des obigen Wertes. Man muß also folgern, daß die Halbwertsbreite in diesem Falle stärker als linear mit dem Druck zunimmt.

In anderen Fällen scheint allerdings die Druckproportionalität eine sehr weitgehende zu sein. So hat P. Kunze[3]) für die Verbreiterung der Hg-Resonanzlinie 2537 Å Proportionalität bis zu 50 Atm. gefunden.

Zusammenfassung. Die Auslöschung der Na-Resonanzfluoreszenz durch N_2 und Edelgase wird untersucht.

Durch Stoß erzwungene Übergänge konnten nicht nachgewiesen werden.

Es ergab sich, daß die Edelgase keine meßbare Auslöschung hervorrufen. Die bisher angenommene Auslöschung ist als sekundäre Wirkung einer starken Verbreiterung der Absorptionslinie anzusehen. Aus diesen Messungen konnte die Verbreiterung durch Helium berechnet werden.

Am Ende der Arbeit möchte ich Herrn Prof. J. Franck für seine wohlwollende Hilfe und für die mir erwiesene Gastfreundschaft in seinem Institut herzlichen Dank sagen. Auch den Herren Assistenten des Instituts danke ich für manchen guten Rat.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut der Universität, 29. Sept. 1931.

---

[1]) W. Schütz, ZS. f. Phys. **45**, 30, 1927.

[2]) Chr. Füchtbauer u. C. Schell, Phys. ZS. **14**, 1164, 1913; Chr. Füchtbauer u. Herm. Meier, ebenda **27**, 853, 1926.

[3]) P. Kunze, Ann. d. Phys. **8**, 500, 1931.

Magnetische Permeabilität von dünnen Eisendrähten und von Eisenverbindungen in hochfrequenten schwachen Feldern.

Von **K. Volkova** in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Dezember 1931.)

Die Messung der axialen Permeabilität von Eisenhaardrähten und von Pulvern aus Magnetit und anderen Eisenverbindungen hat einen linearen Verlauf der reellen und der imaginären Komponenten der Permeabilität $\mu - i\varrho'$ in dem Bereich der Wellen von 90 bis 111 m Länge gezeigt.

1. Einleitung. Die magnetischen Eigenschaften der oben angeführten Objekte in hochfrequenten Feldern von wenigen hundertstel Örsted zu messen, ist die Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

Zu diesem Zwecke wurde das genannte Material in Form von Stäbchen untersucht, die man in eine mit hochfrequentem Wechselstrom umflossene Spule hineinbrachte. Zur Berechnung von Permeabilität und Energieabsorption dienten die dadurch verursachten Änderungen der Selbstinduktion und des Widerstands der Spule.

Bei der Untersuchung der Drähte wurden hartgezogene Eisendrähte von 0,043 mm Durchmesser zu je 3 bis 30 Stück auf jeder Seite eines schmalen Streifens Preßspan von 8 cm Länge aufgezogen und an den Enden mittels Schellack befestigt; die Streifen wurden in schmale Glasröhren eingeschlossen. Hier sind Messungen eines Bündels aus zehn Drähten beschrieben.

Auch wurden die Pulver von Eisenverbindungen (Magnetit, Eisenschlacke, Ferrosilicium und Ferrotitanium), die gleichfalls sich in einem Glasrohr eingeschlossen befanden, einer Untersuchung unterworfen.

2. Messungsprinzip. Der Resonanzkreis II wird mit dem Kathodengenerator I (Fig. 1) lose gekoppelt; der Kreis besteht aus einem Luftkondensator mit veränderlicher Kapazität C, zwei Spulen L_1 und D und drei Kopplungswindungen A. Die Resonanzeinstellung der Kapazität C wird durch das Galvanometer G mit dem Thermoelement gekennzeichnet. Das Einsetzen des zu untersuchenden magnetischen Stäbchens in die Spule L_1 verursachte eine Änderung der Selbstinduktion L und störte die Resonanzeinstellung. Um diese wiederherzustellen, mußte man die Kapazität C um die Größe ΔC verkleinern.

Für die Stromstärke J im Resonanzkreis haben wir, bei Abwesenheit des magnetischen Stoffes in der Spule L_1 die Gleichung:

$$RJ + L\frac{dJ}{dt} + \frac{1}{C}\int J \cdot dt = E, \tag{1}$$

wobei R den Widerstand des Kreises bei der gegebenen Frequenz bedeutet, L seine Selbstinduktion, d. h. die Selbstinduktion der Spule L_1 und die

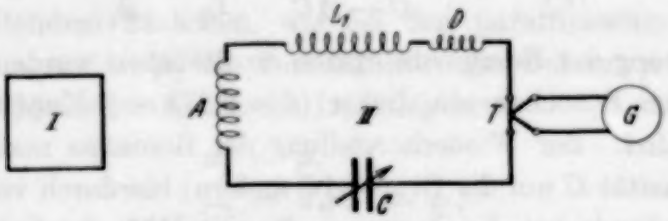


Fig. 1. Schema der Meßanordnung.

Selbstinduktion der übrigen Teile (L_2), C die Kapazität des Kreises und E die äußere elektromotorische Kraft ist. Aus dieser Gleichung erhalten wir:

$$J = \frac{E}{R + i\left(\nu L - \frac{1}{\nu C}\right)}. \tag{2}$$

Wenn man ein Stäbchen Eisendrähte in das Innere der Spule L_1 einführt, so erhalten wir die Stromstärke:

$$J_1 = \frac{E}{R + \nu L_1 \mu_2 \frac{S_1}{S} + i\left\{\nu L_1\left(\mu_1 \frac{S_1}{S} + \frac{S - S_1}{S}\right) + \nu L_2 - \frac{1}{\nu C_1}\right\}}, \tag{3}$$

wobei μ_1 und μ_2 die Komponenten der komplexen Permeabilität $\mu' = \mu_1 - i\mu_2$ sind; S_1 bedeutet den Querschnitt des Stäbchens und S denjenigen der Spule.

Bei der durch die Veränderung der Kapazität C erreichten Resonanz bei konstanter Frequenz des Generators haben wir:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)}\quad J = \frac{E}{R}, && \text{c)}\quad J_1 = \frac{E}{R + \nu L_1 \mu_2 \frac{S_1}{S}}, \\ &\text{b)}\quad \nu L = \frac{1}{\nu C}, && \text{d)}\quad \nu L_1\left(\mu_1 \frac{S_1}{S} + \frac{S - S_1}{S}\right) + \nu L_2 = \frac{1}{\nu C_1}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Aus der Gleichung (4, d) erhalten wir:

$$\mu_1 - 1 = \frac{S}{S_1}\left(\frac{1}{\nu^2 C_1 L_1} - \frac{L_1 + L_2}{L_1}\right), \tag{5}$$

aber

$$\nu^2 = 4\pi^2 \frac{C^2}{\lambda^2} \tag{6}$$

und

$$\lambda^2 = 4\pi^2 (L_1 + L_2) C. \tag{7}$$

Aus den Gleichungen (5), (6), (7) ergibt sich:

$$\mu_1 - 1 = \frac{\Delta C}{C - \Delta C} \cdot \frac{L_1 + L_2}{L_1} \cdot \frac{S}{S_1}. \tag{8}$$

Zur Messung der Energieabsorption im Stäbchen wurde außer dem zu untersuchenden Stäbchen ein dicker ($d = 0{,}272$ cm) Kupferdraht in die Spule eingeführt. Zur Wiederherstellung der Resonanz mußte man auch hier die Kapazität C um die Größe ΔC ändern; hierdurch vermindert sich die Stromamplitude bei der Resonanz, die mit Hilfe des Galvanometers G (Fig. 1) beobachtet wird. Die Stromstärke im Resonanzkreis bei Abwesenheit des Stäbchens wurde nach der Formel (2) und bei Einführung des Magnetstoffes in die Spule nach der Formel (3) ermittelt. Bei Einführung des Kupferdrahtes in die Spule gehen statt μ_1 und μ_2 die Größen μ_1' und μ_2' in die Formel (3) ein.

Bei der Resonanz haben wir analog (3):

$$J_2 = \frac{E}{R + \nu L_1 \mu_2' \frac{S_1'}{S}}, \tag{9}$$

$$\nu L_1 \left(\mu_1' \frac{S_1'}{S} + \frac{S - S_1'}{S}\right) + \nu L_2 = \frac{1}{\nu C_2}. \tag{10}$$

Aus den Gleichungen (4, a) und (4, c) erhalten wir:

$$\frac{J}{J_1} = \frac{R + \nu L_1 \mu_2 \frac{S_1}{S}}{R} \tag{11}$$

und aus (4, a) und (9):

$$\frac{J}{J_2} = \frac{R + \nu L_1 \mu_2' \frac{S_1'}{S}}{R} \tag{12}$$

$$\frac{J - J_1}{J_1} = \frac{\nu L_1 \mu_2 \frac{S_1}{S}}{R}$$

oder:

$$\frac{J - J_2}{J_2} = \frac{\nu L_1 \mu_2' \frac{S_1'}{S}}{R};$$

daraus folgt:

$$\frac{\mu_2 \frac{S_1}{S}}{\mu_2' \frac{S_1}{S}} = \frac{\frac{J}{J_1} - 1}{\frac{J}{J_2} - 1}. \tag{13}$$

Aus den Formeln (8) und (13) können wir die reellen (μ_1) und die imaginären (μ_2) Teile der effektiven Permeabilität des Stäbchens ermitteln. Bei nicht leitendem Stäbchen, wie bei den paraffinierten Pulvern der Eisenverbindungen, ist μ_1 die Permeabilität des Pulvers μ und μ_2 seine mit $2\,T$ multiplizierte magnetische Leitfähigkeit:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu, \\ \mu_2 &= 2\varrho\,T = \varrho', \end{aligned} \tag{14}$$

wobei T die Periode bedeutet.

Bei Bündeln und bei dem besprochenen Kupferdraht sind die Verhältnisse komplizierter. Wir führen den Parameter k ein:

$$k = \pi a \sqrt{\frac{\sigma \mu}{T}} = 9{,}72 \sqrt{\frac{\mu}{\omega \lambda}}, \tag{15}$$

wobei a den Radius, σ die Leitfähigkeit, μ die Permeabilität des Drahtes des Bündels oder des Kupferdrahtes, ω seinen Widerstand in Ohm/m und λ die Wellenlänge in Meter bedeuten.

Ferner sind A und B die von Zenneck berechneten Funktionen von k[1]; wir haben

$$\mu_1 = C\mu \tag{16}$$

$$\mu_2 = D\mu, \tag{17}$$

wobei

$$C = \frac{A}{A^2 + B^2} \quad \text{und} \quad D = \frac{B}{A^2 + B^2}$$

sind. Bei großem k ($k > 1{,}4$) haben wir die Zenneckschen Interpolationsformeln:

$$A = 0{,}997\,k + 0{,}277 \quad \text{und} \quad B = 1{,}007\,k - 0{,}040.$$

Für unseren Kupferdraht erhalten wir daraus

$$C = \frac{1}{2k} \quad \text{und} \quad D = \frac{1}{2A}$$

Sein Widerstand war gleich 0,00307 Ohm/m.

---

[1]) E. Jahnke u. F. Emde, Funktionentafeln, S. 147, 1909; J. Zenneck, Ann. d. Phys. 11, 1135, 1903.

Für Eisendraht berechnet man nach den Formeln und Kurven von Wwedensky[1]) mit Berücksichtigung der Größe ϱ' und $b = \frac{\varrho'}{\mu}$.

3. Die Apparate. Der Hochfrequenzgenerator wurde nach dem Dreipunktschema montiert. Den Strom zur Erhitzung der beiden Lampen lieferte eine Akkumulatorenbatterie mit einer Kapazität von 40 Amp.-Stunden; auf dem Faden wurde eine konstante Spannung von 4,2 Volt unterhalten. Eine besondere Batterie mit einer Kapazität von 1,5 Amp.-Stunden gab die Anodenspannung. Der Resonanzkreis befand sich in einem Abstand von 40 bis 50 cm vom Generator; er enthielt einen Luftkondensator von 1000 cm der Firma Telefunken mit fast linearem Verlauf der veränderlichen Kapazität und zwei Selbstinduktionsspulen: einer Arbeitsspule ($l = 10$ cm, $d = 0{,}78$ cm) mit 65 Windungen Kupferdraht auf einer Glasröhre, in deren Inneres das zu untersuchende Stäbchen eingeführt wurde, und eine Ergänzungsspule zur Erhöhung der Selbstinduktion des Kreises. Beide Spulen, drei Kopplungswindungen und das Thermoelement waren an einem gemeinsamen Gestell befestigt, das von oben her auf den Kondensatorkasten aufgelegt wurde, so daß die Stellung der einzelnen Teile während der ganzen Dauer der Arbeit unveränderlich blieb und auf diese Weise zufällige Änderungen der Kapazität und der Selbstinduktion vermieden wurden. Die Selbstinduktion des Kreises wurde nach der Formel

$$\lambda = 2\pi\sqrt{LC}$$

ermittelt, wobei die Wellenlänge mit Hilfe eines Heterodyns genau ermittelt wurde. Es zeigte sich, daß die Gesamtselbstinduktion 7007 cm betrug.

4. Die Messungen. Der Hochfrequenzgenerator erregte eine bestimmte Wellenlänge; durch die Drehung eines Handgriffs des Kondensators wurde der Resonanzkreis auf die Frequenz des Generators eingestellt, was das mit einem Thermoelement verbundene Galvanometer registrierte: hierbei wurde der Wert der Resonanzkapazität C abgelesen. Sodann wurde ein in eine Glasröhre eingeschlossenes Bündel Eisendrähte in die Arbeitsspule L_1 eingeführt; der Resonanzkreis wurde wiederum auf die Frequenz des Generators eingestellt und die neue Resonanzkapazität C abgelesen, die sich um ΔC geringer als C erwies. Diese Operation wurde fünf- bis sechsmal vorgenommen, und das Verhältnis der Durchschnittswerte ergab $\frac{\Delta C}{C - \Delta C}$. Die Stärke des Feldes, in dem sich die Drähte befanden, wurde nach der Formel

$$H = 0{,}4\pi n_1 J$$

[1]) B. Wwedensky u. B. Schillerow, ZS. f. Phys. **34**, 309, 1925.

bestimmt, wobei die Stromstärke im Kreise aus dem Galvanometerausschlag ermittelt werden konnte, da das Thermoelement vorher geeicht worden war. Die mittlere Feldstärke betrug ungefähr 0,02 Örsted. Aus den Ausschlägen konnte man auch nach der Eichkurve die Quotienten $\frac{J}{J_1}$ und $\frac{J}{J_2}$ ermitteln und μ_2 berechnen.

5. Die Ergebnisse der Messungen. Die Ergebnisse der Messungen mit Eisenbündeln sind in Fig. 2 enthalten, wo der Verlauf der Permeabilität in Abhängigkeit von der Wellenlänge angegeben ist; hierbei sind die Versuchswerte der Permeabilität μ_1 und μ_2 mit Punkten angegeben, während die

Fig. 2.
Konservative (μ_1) und konsumptive (μ_2) Permeabilität der Eisendrähte im magnetischen Wechselfelde.

Kurven die berechneten[1]) Werte μ_1 und μ_2 darstellen. Bei der Berechnung wurde angenommen: $\omega = 94$ Ohm/m, $b = 0{,}06$ und $\mu = 93$, von der Periode unabhängig.

Aus der Kurve ist ersichtlich, daß die gemessene Permeabilität μ_1 des untersuchten Drahtes im Wellenlängenintervall von 90 bis 111 m etwas zu langsam anwächst; der Unterschied beträgt aber nur 2%[1]).

Hierbei muß bemerkt werden, daß die Werte μ_1 mit einer Genauigkeit von mindestens 5% ermittelt wurden. Nach der gleichen Methode wurden Untersuchungen an magnetisierbaren Eisenverbindungen in einem Wellenintervall von 75 bis 125 m vorgenommen. Diese Stoffe befinden sich in einer Glasröhre; um Verschiebungen der Pulverteilchen infolge der Erschütterung zu vermeiden, wird mit Hilfe einer Wasserluftpumpe geschmolzenes Paraffin in die Glasröhre gesaugt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Fig. 3 gegeben. Aus der Kurve ist ersichtlich, daß die Permeabilität der Eisenverbindungen in pulverförmigem Zustande in einem Intervall

[1]) Über Berechnung von μ und b vgl. den Ansatz in der nachstehenden Arbeit von W. Arkadiew, ZS. f. Phys. **74**, 396, 1932.

Tabelle 1. Eisendraht. $d = 0{,}043$ mm, $n = 10$.

λ m	C cm	ΔC cm	μ_1	λ m	C cm	ΔC cm	μ_1
89,3	288,5	1,525	49,2	100,6	366,0	2,040	51,5
90,3	295,4	1,560	49,1	101,2	370,0	2,050	51,4
91,2	300,7	1,614	49,9	101,7	374,0	2,020	50,2
91,7	304,3	1,584	48,4	102,6	381,3	2,124	51,7
92,8	311,8	1,650	49,2	102,8	382,2	2,110	51,3
93,1	313,6	1,652	49,0	103,4	386,8	2,140	51,3
94,8	325,2	1,764	50,3	104,0	391,6	2,166	51,3
95,3	328,6	1,720	48,6	104,5	395,0	2,220	52,2
96,5	336,8	1,848	50,2	104,9	398,4	2,220	50,9
97,2	342,2	1,836	49,9	106,4	409,8	2,322	52,6
97,8	345,4	1,914	51,1	106,5	410,8	2,300	52,0
98,2	348,9	1,910	50,8	107,9	421,7	2,290	50,4
98,3	350,0	1,914	50,8	109,0	430,1	2,406	52,0
98,9	354,0	1,919	50,4	109,4	433,0	2,500	53,5
99,5	358,4	1,935	50,2	111,0	445,9	2,556	53,2
100,0	362,1	1,950	50,0				

Tabelle 2. Eisendraht.

$$d = 0{,}043\text{ mm};\ n = 10;\ \frac{S_1'}{S} = 441;\ j = \frac{\frac{J}{J_1} - 1}{\frac{J}{J_2} - 1}.$$

λ m	k	μ_2'	j	μ_2
89,8	18,46	0,0268	3,0	35,4
94,0	18,08	0,0273	3,02	36,3
97,9	17,69	0,0279	3,0	36,9
100,0	17,50	0,0282	2,7	33,5
101,8	17,40	0,0284	2,6	32,5
104,0	17,20	0,0287	2,65	34,4
104,5	17,16	0,0287	2,9	36,1

von 75 bis 125 m sich entweder gar nicht ändert, oder in der Richtung der langen Wellen nur sehr wenig abnimmt. In Fig. 3 sind die wegen Wirbelströmen nicht korrigierten Werte μ_1 angegeben (die Körner von Ferrosilicium und Ferrotitanium haben eine Leitfähigkeit von der Größenordnung derjenigen von Metallen und Durchmesser von 0,02 bis 0,3 mm). Die Werte μ_1 wurden in diesem Falle mit einer Genauigkeit von mindestens 3% ermittelt. Zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften dieser Eisenverbindungen sind in Fig. 3 die Kurven der Permeabilität im konstanten Felde wiedergegeben. Wir sehen, daß die Werte in Hochfrequenz denjenigen im konstanten Felde derselben Stärke entsprechen.

In Fig. 3 sind auch die Ergebnisse der Messungen der Energieabsorption in Eisenverbindungen dargestellt.

Aus den Kurven ist ersichtlich, daß die Energieabsorption für alle untersuchten Eisenverbindungen in der Richtung der langen Wellen abnimmt; die Absorption ist in Verbindungen von geringer Leitfähigkeit,

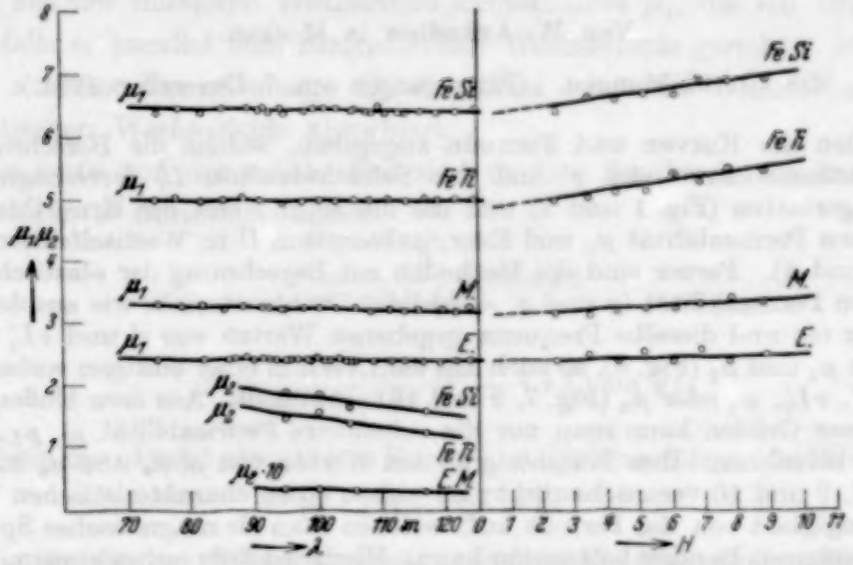


Fig. 3. Die Permeabilität μ_1 und μ_2 der Legierungen (Ferrosilicium, Fe—Si und Ferrotitanium, Fe—Ti) und der Eisenverbindungen (Magnetit, M und Eisenschlacke, E) im hochfrequenten Felde von 0,02 Oe bei $\lambda = 89$ bis 111 m; rechts die Permeabilität derselben Stoffe in konstantem Felde von 9 bis 2 Oe.

wie Magnetit und Eisenschlacke, eine sehr geringe; für Ferrosilicium und Ferrotitanium ist die Absorption weit stärker. Die Genauigkeit der Ermittlung der Werte μ_2 ist nicht höher als 7%.

Zum Schluß spreche ich Herrn Prof. W. Arkadiew meinen innigsten Dank für die Anregung und Leitung der Arbeit aus.

Moskauer Magnetisches Laboratorium, Universität, Juli 1931.

Über die Berechnung der magnetischen Permeabilität von Drähten und über eine Entstehungsursache scheinbarer Banden in magnetischen Spektren.

Von **W. Arkadiew** in Moskau.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Dezember 1931.)

Es werden die Kurven und Formeln angegeben, welche die Berechnung des Wechselstromwiderstandes r' und der Selbstinduktion L_i' ferromagnetischer Drähte gestatten (Fig. 1 und 2) und die die Möglichkeit der Ermittlung ihrer wirksamen Permeabilität μ_1 und Energieabsorption U in Wechselfeldern bieten (Fig. 3 und 4). Ferner sind die Methoden zur Berechnung der elastischen und der zähen Permeabilität (μ und $\varrho' = b\mu$) des Drahtmaterials, wie aus den paarweise für ein und dieselbe Frequenz gegebenen Werten von r' und $\nu L_i'$ (Fig. 5) oder von μ_1 und μ_2 (Fig. 8), so auch aus dem Verlauf einer einzigen vorhandenen Größe r', $\nu L_i'$, μ_1 oder μ_2 (Fig. 7, 9 und 10) entwickelt. Aus dem bloßen Werte einer dieser Größen kann man nur die scheinbare Permeabilität μ_r, μ_L, μ_μ, μ_- oder μ_U berechnen. Ihre Beziehung zu den Werten von μ, μ_k und μ_n ist in den Fig. 6, 7, 9 und 10 veranschaulicht; sie weisen einen charakteristischen Verlauf in Abhängigkeit von der Periode auf, welchen man als magnetisches Spektrum mit scheinbaren Banden betrachten kann. Hier wird stets angenommen, daß die Stoffkoeffizienten μ und ϱ' an und für sich von der Periode unabhängig bleiben.

§ 1. Einleitung. In einer früheren Arbeit[1]) habe ich die Meßmethoden systematisiert, die die magnetische Permeabilität ferromagnetischer Metalle bei hoher Frequenz zu bestimmen gestatten. Damals wurde der Hauteffekt aus Anschaulichkeitsgründen in seinem äußeren Entwicklungszustand betrachtet, was gewöhnlich den höheren Frequenzen entspricht. Die dabei aus dem Versuch berechneten scheinbaren Werte der Permeabilität μ_k und μ_n stellen folgende Kombinationen der wahren konservativen Permeabilität μ und der wahren konsumptiven Permeabilität $\varrho' = 2\varrho T$ dar:

$$\mu_k = \sqrt{\mu^2 + \varrho'^2} + \varrho' \quad \text{und} \quad \mu_n = \sqrt{\mu^2 + \varrho'^2} - \varrho'.$$

Aus diesen Gleichungen ist es leicht, die das Eisen charakterisierenden Größen μ und ϱ' zu bestimmen.

Hier will ich den allgemeinen Fall der Ermittlung, wie der scheinbaren so auch der wahren magnetischen Permeabilität von ferromagnetischen Metalldrähten bei beliebiger Frequenz, d. h. in beliebigem Entwicklungszustand der Hautwirkung, betrachten.

Die magnetische Permeabilität läßt sich ermitteln:

---

[1]) W. Arkadiew, ZS. f. Phys. **27**, 37, 1924.

1. aus dem Wechselstromwiderstand r' eines geraden ferromagnetischen Drahtes;

2. aus der Wechselstromselbstinduktion $L = L_a + L_i$ desselben Drahtes, die aus der äußeren Selbstinduktion L_a und der inneren Selbstinduktion L_i besteht;

3. aus der mittleren Wechselfeldpermeabilität μ_1, die ein Draht aufweist, falls er parallel dem magnetischen Wechselfelde gerichtet ist;

4. aus der Energiemenge U, die dabei 1 cm des Drahtes aus dem magnetischen Wechselfelde absorbiert.

Der erste und der zweite Fall sind in dem Ausdruck der komplexen Stromstärke J zusammengefaßt:

$$J = \frac{E_0}{r' + i\,\nu L} \sin \nu t$$

oder:

$$J = \frac{E_0}{r'^2 + \nu^2 L^2} (r' - i\,\nu L) \sin \nu t.$$

Die in dem Draht absorbierte Energie ist $J_e^2 r' t$ und der volle Widerstand

$$W = \sqrt{r'^2 + \nu^2 L^2}.$$

Die für die Ermittlung der magnetischen Koeffizienten maßgebenden Größen stellen wir in folgender Form dar:

$$r' = A_e \cdot r, \quad \nu L_i' = B_e r; \tag{1}$$

r bedeutet hier den Gleichstromwiderstand von 1 cm des Drahtes.

Der dritte und vierte Fall sind mit dem Ausdruck des komplexen magnetischen Flusses Φ bei der periodischen magnetomotorischen Kraft M verbunden:

$$\Phi = \frac{M_0}{w' + i\,\nu p'} \sin \nu t.$$

Hier ist w' der magnetische Widerstand des Drahtes vom Halbmesser R

$$w' = \frac{h}{\mu_1 \pi R^2},$$

der infolge der Wirbelströme größer als sein „statischer“[1]) Wert

$$w_0 = \frac{h}{\mu \pi R^2}$$

ist, und p' bedeutet die „magnetische Selbstinduktion“ des Drahtes. Wir können Φ noch in die Form

$$\Phi = \pi R^2 (\mu_1 - i\,\mu_2) \frac{M_0}{h} \sin \nu t$$

[1]) Vgl. betr. ϱ_m' und μ_m die Fußnote auf S. 403.

bringen. Das ergibt

$$\mu_1 - i\mu_2 = \mu \frac{\frac{w'}{w_0} - i\frac{\nu p'}{w_0}}{\left(\frac{w'}{w_0}\right)^2 + \left(\frac{\nu p'}{w_0}\right)^2}.$$

Bezeichnen wir w'/w_0 durch A_m und $\nu p'/w_0$ durch B_m, so erhalten wir die Ausdrücke:

$$\mu_1 = C_m \cdot \mu, \quad \mu_2 = D_m \cdot \mu, \tag{2}$$

wobei

$$C_m = \frac{A_m}{A_m^2 + B_m^2} \quad \text{und} \quad D_m = \frac{B_m}{A_m^2 + B_m^2} \tag{3}$$

sind. Den Sinn der komplexen Permeabilität des Drahtes

$$\mu' = \mu_1 - i\mu_2$$

kann man auch aus dem Ausdruck für die Stromstärke J in der Spule des Widerstands W und der Selbstinduktion ohne Eisen $l = 4\pi n_1^2 hs = 4\pi n_1^2 v$ erkennen, worin v das innere Volumen der Spule bedeutet:

$$J = \frac{E_0}{W + i\nu l\mu'} \sin \nu t = \frac{E_0}{W + \nu l\mu_2 + i\nu l\mu_1} \sin \nu t.$$

Dabei ist der Einfachheit halber angenommen, daß das Eisen die Spule vollständig ausfüllt[1]). Die in der Spule und in dem Kern entwickelte Wärme ist

$$J_e^2 (W + \nu l\mu_2)\, t,$$

die in dem Eisendraht absorbierte Energie

$$U_1 = J_e^2 \nu l\mu_2 t$$

oder

$$U_1 = 4\pi n_1^2 J_e^2 \mu_2 v \nu t,$$

was durch die in der Spule herrschende effektive Feldstärke H_e dargestellt werden kann:

$$U_1 = \frac{H_e^2}{4\pi} \mu_2 v \nu t.$$

Die in einem Zentimeter des Drahtes absorbierte Energie ist

$$U = \frac{H_e^2 \pi R^2}{2T} \mu_2 t. \tag{4}$$

---

[1]) Betreffs des tatsächlichen Rechnens vgl. z. B. die vorstehende Arbeit von K. Volkova, ZS. f. Phys. **74**, 388, 1932.

Die Amplitude des Induktionsflusses in dem Draht wird

$$\Phi_0 = \pi R^2 \bar{\mu} H_0;$$

hier ist die mittlere Permeabilität

$$\bar{\mu} = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2} = E_m \cdot \mu; \tag{5}$$

die mittlere Verspätung der Induktion in dem Draht gegen die Feldstärke ist durch

$$\operatorname{tg} \Delta = \frac{\mu_2}{\mu_1}$$

bestimmt. Gemäß (2) und (3) finden wir

$$E_m = \frac{1}{\sqrt{A_m^2 + B_m^2}} \tag{6}$$

und

$$\operatorname{tg} \Delta = \frac{B_m}{A_m}. \tag{7}$$

§ 2. Berechnung von r', L_i', μ_1 und μ_2. Die Koeffizienten A_e, A_m, B_e und B_m sind die Funktionen[1]) der Parameter k und b:

$$k = \pi R \sqrt{\frac{\sigma \mu}{T}} \quad \text{und} \quad b = \frac{\varrho'}{\mu}, \tag{8}$$

wobei σ die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Drahtes in elektromagnetischen CGS-Einheiten bedeutet und T die Periode ist. Man kann k auch in der folgenden, in der Praxis bequemeren Form darstellen:

$$k = \sqrt{\frac{\mu \nu}{2 r}} = 0{,}01 \sqrt{\frac{\mu \nu}{2 \Omega}} = 97{,}2 \sqrt{\frac{\mu}{\lambda \omega}}; \tag{9}$$

hier ist $\nu = 2\pi/T$, r der Widerstand des Drahtes in elektromagnetischen CGS-Einheiten auf 1 cm Länge, Ω und ω derselbe in Ohm auf 1 km bzw. 1 m, λ bedeutet die Wellenlänge in Zentimeter, die die Wechselstromfrequenz charakterisiert.

In Fig. 1 sind die Kurven A_e und A_m und in der Fig. 2 diejenigen für B_e und B_m für verschiedene b dargestellt. Ihre Gleichungen sind:

$$A_e = 1 + b\,k^2 + \tfrac{1}{3}(1 - b^2)\,k^4 + \tfrac{1}{6}(b^3 - 3\,b)\,k^6 \ldots \tag{10}$$

$$A_m = \frac{1}{1 + b^2} + \frac{k^4}{3} - \frac{k^6\,b}{3} \ldots \tag{11}$$

$$B_e = k^2 - \tfrac{2}{3} b\,k^4 + \tfrac{1}{6}(3\,b^2 - 1)\,k^6 \ldots \tag{12}$$

$$B_m = \frac{b}{1 + b^2} + k^2 - \frac{k^4\,b}{3} - \frac{1 - b^2}{6} k^6 \ldots \tag{13}$$

[1]) B. Wwedensky u. B. Schillerow, ZS. f. Phys. **34**, 309, 1925.

Bei großen k lauten sie:

$$A_e = k \cdot m + \tfrac{1}{4} \tag{14}$$

$$A_m = k \frac{n}{M} \tag{15}$$

$$B_e = k \cdot n \tag{16}$$

$$B_m = k \frac{m}{M}, \tag{17}$$

wobei:

$$\left.\begin{aligned} m = \sqrt{M+b} = \sqrt{\frac{\mu_k}{\mu}}, \quad n = \sqrt{M-b} = \sqrt{\frac{\mu_n}{\mu}} \\ \text{und} \\ M = \sqrt{1+b^2} \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

bedeuten.

Wir sehen, daß bei $\varrho' = b = 0$ die Kurven zusammenfallen; das ist der zum erstenmal von Zenneck[1]) bearbeitete Fall. Wir bezeichnen diese

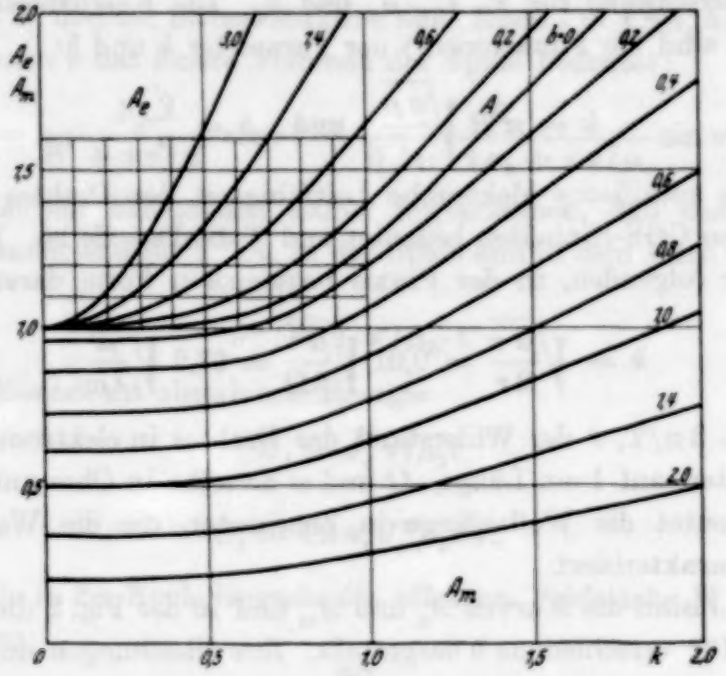


Fig. 1.
Zur Berechnung des elektrischen und des magnetischen Widerstandes des Drahtes ($r' = A_e r$, $w' = A_m w_0$).

gemeinsamen Werte mit A und bzw. B. Man hat folgende Ausdrücke, die bei $k > 1{,}4$ gelten:

$$A = k + \tfrac{1}{4}, \quad B = k. \tag{19}$$

[1]) J. Zenneck, Ann. d. Phys. **9**, 497, 1902; **10**, 845, 1903; **11**, 1121, 1135, 1903.

Gemäß (3) und (6) können wir bei $b > 0$ und großem k die Formeln erhalten:

$$C_m = \frac{n}{2k}, \quad D_m = \frac{m}{2k} \text{ und } E = \frac{M}{k\sqrt{2}}. \tag{20}$$

Bei $b = 0$ und bei $k > 1{,}4$ haben wir

$$C = \frac{1}{2k}, \quad D = \frac{1}{2A} \quad \text{und} \quad E = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{k + 0{,}12}. \tag{20'}$$

Bei kleinem k kann man mit den Formeln (10) bis (13) rechnen, die bei $k < 0{,}5$ ergeben:

$$C_m = 1 - 2bk^2, \; D_m = b + (1 - b^2)k^2, \; E_m = \sqrt{1 + b^2}\,(1 - bk^2) \tag{21}$$

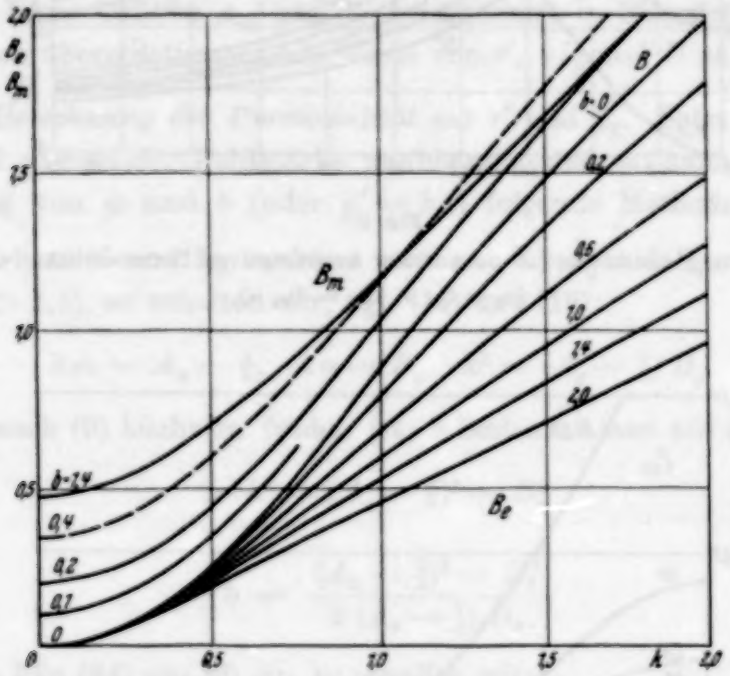


Fig. 2.
Zur Berechnung der elektrischen und der magnetischen Induktanz des Drahtes
($\nu L_i' = B_e r, \quad \nu p' = B_m w_0$).

Für $b = \varrho' = 0$ haben wir bei $k < 0{,}5$:

$$A = 1 + \frac{k^4}{3}, \quad B = k^2, \tag{22}$$

$$C = 1 - \tfrac{4}{3}k^4, \quad D = k^2, \quad E = 1 - \tfrac{5}{6}k^4. \tag{23}$$

Die Fig. 3 und 4 zeigen die Kurven C_m, D_m und E_m bei verschiedenem b.

Die für $b = 0$ erhaltenen Formeln haben eine unmittelbare praktische Bedeutung nur für unmagnetische Metalle. In reellen Ferromagnetika bleibt

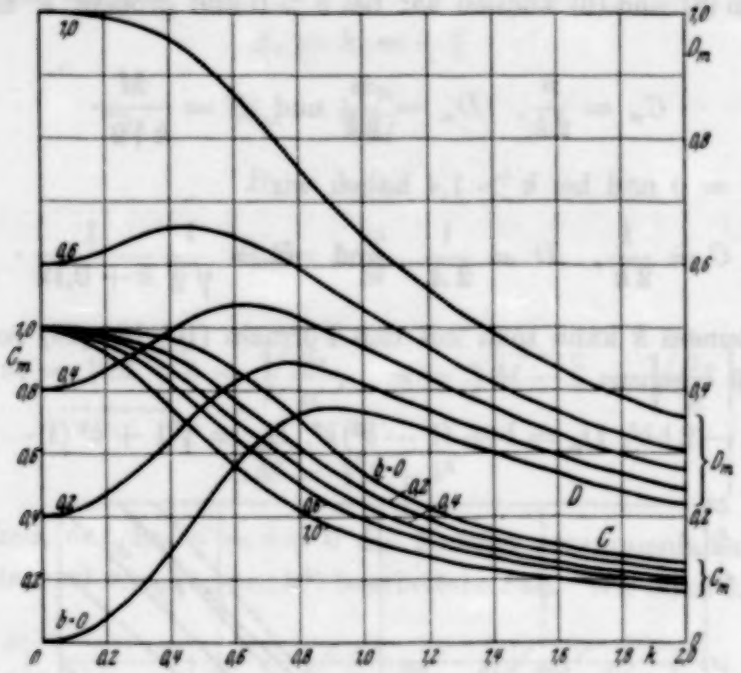


Fig. 3.

Zur Berechnung der konservativen und der konsumptiven Permeabilität des Drahtes ($\mu_1 = C_m \mu$, $\mu_2 = D_m \mu$).

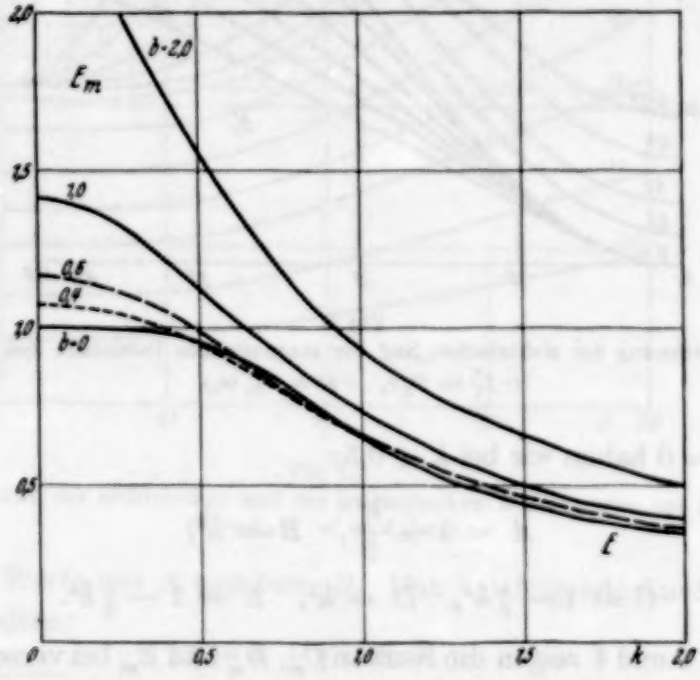


Fig. 4.

Zur Berechnung der totalen Permeabilität des Drahtes ($\bar{\mu} = E_m \mu$).

die magnetische Induktion hinter der Feldstärke zurück, und μ hängt von der Feldstärke ab.

Der Verspätung der Induktion trägt man Rechnung durch Einführung der Größe ϱ' und

$$b = \frac{\varrho'}{\mu} = \operatorname{tg}\delta,$$

wobei δ die Phasendifferenz im Stoffe zwischen der Induktion und der Feldstärke bedeutet.

Den zweiten Umstand, die Inkonstanz von μ wie auch von ϱ', kann man in Ferromagnetika durch Einführung einer dem Felde nach mittleren Permeabilität μ_m und eines dem Felde nach mittleren Wertes ϱ'_m berücksichtigen. Diese Größen μ_m und ϱ'_m ermöglichen in Eisendrähten die mit dem Versuch übereinstimmenden Werte von r', $\nu L'_i$ und U zu berechnen[1]).

§ 3. Berechnung der Permeabilität aus r' und L'_i. Setzt man voraus, daß μ und ϱ' von der Feldstärke unabhängig sind, so kann man für die Berechnung von μ und b (oder $\varrho' = b\mu$) folgende Methoden anwenden.

Kennt man r' und L'_i, so kann man aus (1) A_e und B_e ermitteln. Ist k groß ($k > 1{,}4$), so erhalten wir, vgl. (14) und (16):

$$km = A_e - \tfrac{1}{4}, \quad kn = B_e, \quad k^2 = (A_e - \tfrac{1}{4})\, B_e,$$

woraus μ nach (9) leicht zu finden ist; b bestimmt man aus der Differenz:

$$2\,bk^2 = (A_e - \tfrac{1}{4})^2 - B_e^2 \tag{24}$$

oder

$$b = \frac{(A_e - \tfrac{1}{4})^2 - B_e^2}{2\,(A_e - \tfrac{1}{4})\,B_e} \tag{25}$$

Setzt man k in (24) aus (9) ein, so erhalten wir:

$$\varrho' = [(A_e - \tfrac{1}{4})^2 - B_e^2]\,\frac{r}{\nu}. \tag{26}$$

---

[1]) A. Ermolaev, Arch. f. Elektrot. **23**, 101, 1929; I. Antik, ebenda **25**, 125, 1931.

$$\varrho'_m = \frac{2\,Q}{H_c^2}, \quad \mu_m = \frac{1}{\pi H_0^2} \int_0^T B \cdot d\sqrt{H_0^2 - H^2}.$$

Diese Werte nimmt man für die Feldstärke, die die Hälfte von derjenigen an der Drahtoberfläche beträgt; Q ist die Hysteresisarbeit. Sie sind von der Periode unabhängig, insofern die Hysteresisschleife konstant bleibt.

Ist k kleiner, so muß man k und b aus dem Netzdiagramm, Fig. 5, bestimmen. Dort sind A_e und B_e als rechtwinklige Koordinaten eingetragen, jedem Paar ihrer Werte entspricht ein Punkt in der Ebene des Diagramms; k und b ermittelt man als die krummlinigen Koordinaten desselben Punktes in derselben Ebene.

Bei großem k stellen die Kurven $b = \text{const}$ die Gleichung der Geraden

$$A_e = m^2 B_e + \tfrac{1}{4}$$

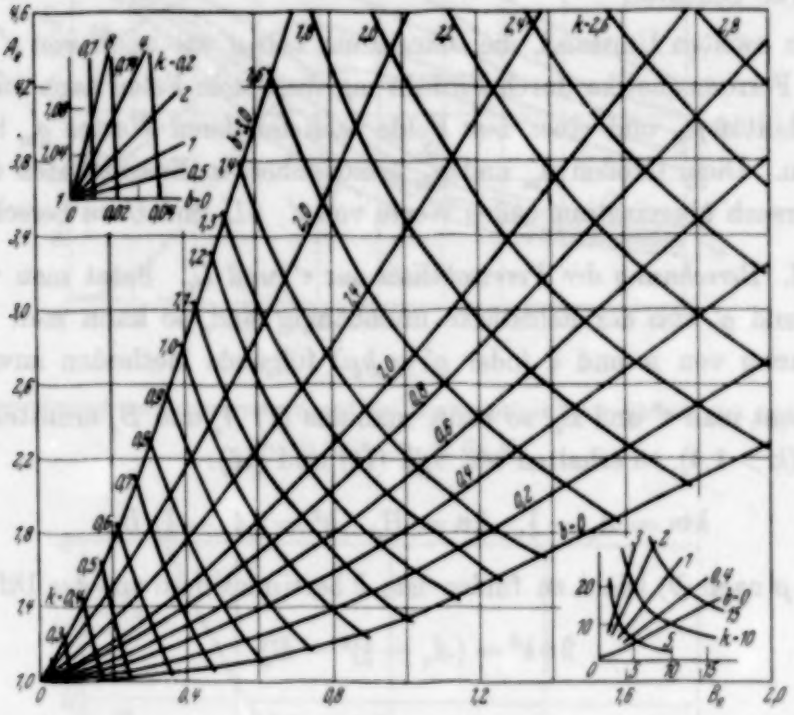


Fig. 5.
Zum Übergang von den Werten A_e und B_e zu den Werten k und b, oder umgekehrt.

dar [vgl. (14), (16) und (18)]. Die Kurven $k = \text{const}$ drücken die Gleichung der Hyperbeln

$$A_e = \frac{k^2}{B_e}$$

aus. Das Diagramm bei großem k ist schematisch in der rechten Ecke der Figur gezeichnet. In der linken Ecke sind die entsprechenden Scharen für kleine k gegeben:

$$A_e = 1 + b B_e \quad \text{und} \quad B_e = \frac{k^2}{A_e}$$

[vgl. (10) und (12)]. Das Hauptdiagramm stellt den Übergangsfall dar, der für die Rechnung der schwierigste ist.

Öfters ist nur eine Größe, A_e oder B_e, bekannt. Früher, als man μ als rein reell angenommen hatte, kannte man nur die Größen A und B; für sie hielt man die in Wirklichkeit gewonnenen Werte A_e und B_e, so daß man annahm:

$$\left.\begin{aligned} \frac{r'}{r} &= A_e(k) = A(k_r), \\ \frac{v L_i'}{r} &= B_e(k) = B(k_L), \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

wobei k_r und k_L die durch die Annahme $b = 0$ verzerrten Werte von k bedeuten.

Aus den Kurven A und B bestimmte man graphisch die Größen k_r und k_L, und nach (9) berechnete man die verzerrten Werte von μ:

$$\left.\begin{aligned} \mu_r &= \frac{k_r^2 \cdot 2r}{v}, \\ \mu_L &= \frac{k_L^2 \cdot 2r}{v}. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Bei großem k erhalten wir aus (14), (16) und (19)

$$k m + \tfrac{1}{4} = k_r + \tfrac{1}{4}$$
$$k n = k_L.$$

Man gewinnt daraus die verzerrten Werte von μ:

$$\left.\begin{aligned} \mu_r &= \mu m^2 = \mu\,(\sqrt{1 + b^2} + b), \\ \mu_L &= \mu n^2 = \mu\,(\sqrt{1 + b^2} - b). \end{aligned}\right\} \tag{28'}$$

Wir sehen, daß sie bei unserer Annahme, daß k groß ist, mit den seinerzeit von uns eingeführten Größen μ_k und μ_n identisch sind. Ihre Werte sind aus den Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \mu_k &= (A - \tfrac{1}{4})^2 \cdot \frac{2r}{v} \\ \text{und} \qquad \mu_n &= B^2 \cdot \frac{2r}{v} \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

zu bestimmen. Die Werte μ_r und μ_L nennen wir „scheinbare Permeabilität nach dem Widerstand" und bzw. „nach der Selbstinduktion", während μ_k und μ_n dieselben Werte „nach dem Absorptionskoeffizient" und „nach dem Brechungskoeffizient" einer ebenen Welle in einem unbegrenzten

ferromagnetischen leitenden Medium bedeuten[1]). Aus dem Gesagten folgt, daß

$$\mu_k = \lim_{k \to \infty} \mu_r \quad \text{und} \quad \mu_n = \lim_{k \to \infty} \mu_L$$

sind. Aus μ_n und μ_k sind μ und ϱ' sehr leicht zu ermitteln:

$$\mu = \sqrt{\mu_k \mu_n} \quad \text{und} \quad \varrho' = \frac{\mu_k - \mu_n}{2}. \tag{30}$$

Wir wollen jetzt betrachten, wie die scheinbaren Werte sich ändern, falls k kleiner wird.

Es ist leicht, die Größe μ_r aus den Kurven der Fig. 1 zu ermitteln. Man wählt einen beliebigen Punkt mit bestimmten k und b und zieht eine der k-Achse parallele Gerade. Sie schneidet die Kurve A, die $b = 0$ entspricht, bei einem bestimmten Wert $k = k_r$, woraus μ_r nach (9) zu berechnen ist: $\mu_r = k_r^2 \frac{2r}{r}$. In Fig. 6 sind die in solcher Weise berechneten Werte

$$\frac{\mu_r}{\mu} = \left(\frac{k_r}{k}\right)^2 \tag{31}$$

für verschiedene b eingetragen. Wir sehen, daß μ_r bei kleinen k immer größer wird. Das folgt auch aus der Gleichung

$$A_e(k) = A(k_r).$$

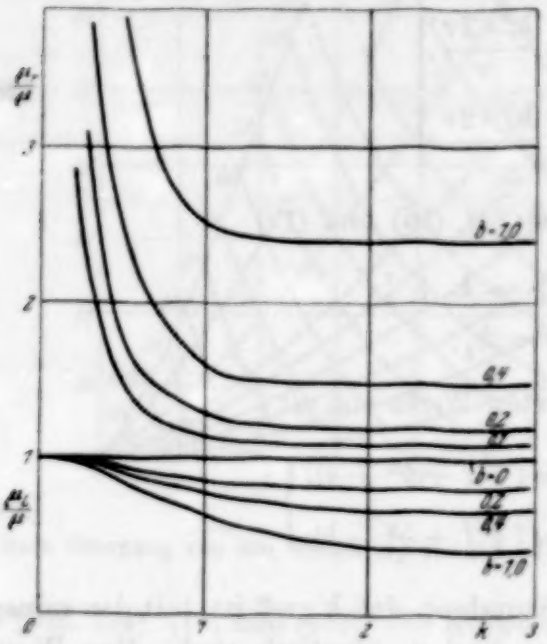


Fig. 6.
Oben: Übergang von μ_r/μ in μ_k/μ; unten: Übergang von μ_L/μ in μ_n/μ (scheinbare Spektren).

Benutzt man die Formeln (10) und (22), so erhält man:

$$A_e(k) - 1 = b\,k^2 + \tfrac{1}{3}(1 - b^2)\,k^4 \tag{32}$$

$$A(k_r) - 1 = \frac{k_r^4}{3}. \tag{33}$$

Nach (27) und (31) finden wir

$$\frac{\mu_r}{\mu} = \left(\frac{k_r}{k}\right)^2 = \sqrt{\frac{3\,b}{k^2} + 1 - b^2};$$

d. h., daß

$$\lim_{k \to 0} \mu_r = \infty$$

[1]) W. Arkadiew, Phys. ZS. **14**, 928, 1913.

ist. Diese Werte, oder μ_r/μ_k, kann man auch als die Funktion von $A_e = r'/r$ darstellen, wie das in Fig. 7 gezeigt ist. Für kleine $A_e - 1 = \alpha$, wenn $\alpha < 0{,}1$ ist, kann man folgende Formel erhalten.

Setzt man k aus (32) und k_r aus (33) ein und berücksichtigt man (28), so bekommt man

$$\frac{\mu_r}{\mu_k} = 2\,\frac{(1-b^2)\sqrt{\alpha}}{\left[\sqrt{(3-4\alpha)\,b^2+4\alpha}-\sqrt{3\,b^2}\right](\sqrt{1+b^2}+b)}. \tag{34}$$

Statt (32) können wir bei sehr kleinem b schreiben:

$$A_e(k) - 1 = b\,k^2 + \frac{k^4}{3} \tag{32'}$$

und

$$\frac{\mu_r}{\mu_k} = 1 + b\left(\sqrt{\frac{3}{4\alpha}} - 1\right). \tag{35}$$

Die Formeln (32′) und (35) können wir im Falle eines sehr schwachen Skineffektes auch aus sehr einfachen Erwägungen ableiten. Die in dem

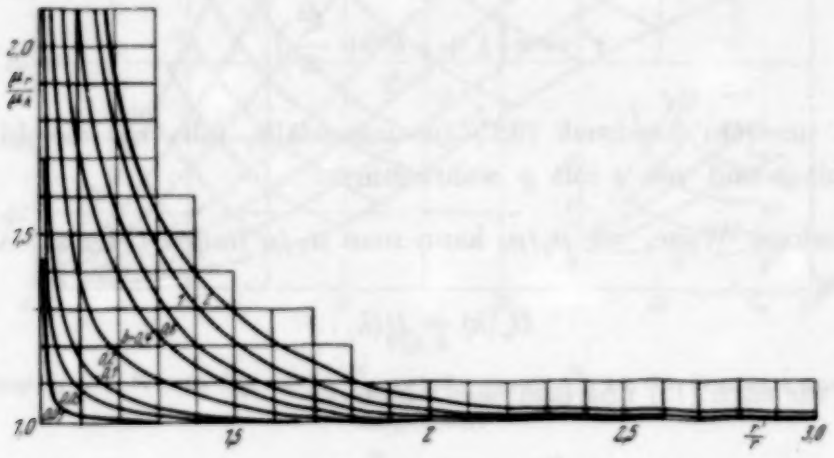


Fig. 7.

Zur Berechnung der Hysteresis aus dem Verlaufe $\frac{\mu_r}{\mu_k} = f\left(\frac{r'}{r}\right)$.

Draht in 1 sec sich entwickelnde Hysteresiswärme W_m kann in der Form dargestellt werden:

$$W_m = \int_0^R l \cdot 2\pi x c H_e^2\, dx,$$

worin H_e die effektive magnetische Feldstärke und $c = \frac{Q}{T H_e^2}$ die in 1 cm³ für 1 Örsted und 1 sec entwickelte Hysteresiswärme bedeuten.

Die Feldstärke in dem Abstande x von der Drahtachse ist:

$$H_e = \frac{2\,i_e}{x} = \frac{2\,J_e\,\pi\,x^2}{\pi\,R^2\,x} = \frac{2\,x\,J_e}{R^2},$$

wobei mit J_e die den Draht durchfließende effektive Stromstärke bezeichnet ist; wir können berechnen

$$W_m = 2\,\pi\,l\,c\,J_e^2.$$

Das vermehrt die in 1 cm des Drahtes sich entwickelnde Wärme, die gleich

$$W = \left(r + r\,\frac{k^4}{3} + 2\,\pi\,c\right) J_e^2$$

wird. Bezeichnen wir mit β die Größe

$$\beta = \frac{2\,c\,T}{\mu},$$

so erhalten wir nach (9) den Widerstand

$$r' = r\left(1 + \beta\,k^2 + \frac{k^4}{3}\right),$$

was mit unserem Ausdruck (32′) zusammenfällt, falls wir die Identität von β mit b und von c mit ϱ wahrnehmen.

In analoger Weise, wie μ_r/μ, kann man μ_L/μ finden (Fig. 6). Aus der Gleichung

$$B_e(k) = B(k_L)$$

erhalten wir nach (12) und (22) bei kleinem k

$$\frac{\mu_L}{\mu} = 1 - \frac{2}{3}\,b\,k^2. \tag{36}$$

Daraus folgt

$$\lim_{k \to 0} \mu_L = \mu. \tag{37}$$

Aus den Kurven der Fig. 6 und 7 ist u. a. ersichtlich, daß man früher die Permeabilitäten μ_r und μ_L, die aus den Messungen an ungenügend dicken Drähten berechnet wurden, manchmal ohne hinreichenden Grund mit μ_k und μ_n bezeichnet hatte. Das darf man, wie Fig. 6 und 7 lehren, nur bei genügend großen Werten von k oder r'/r machen, die desto beträchtlicher zu nehmen sind, je größer b ist.

§ 4. Berechnung der Permeabilität aus μ_1 und μ_2. Man bildet die Ausdrücke, vgl. (2),

$$\mu_1 \frac{\nu}{2r} = C_m \cdot k^2 = F_m \quad \text{und} \quad \mu_2 \frac{\nu}{2r} = D_m \cdot k^2 = G_m, \tag{38}$$

die aus dem Versuch zu erhalten sind.

In Fig. 8 ist G_m als Funktion von F_m bei verschiedenen k und b eingetragen. Die auf diese Weise erhaltenen Kurven stellen ein Netz von

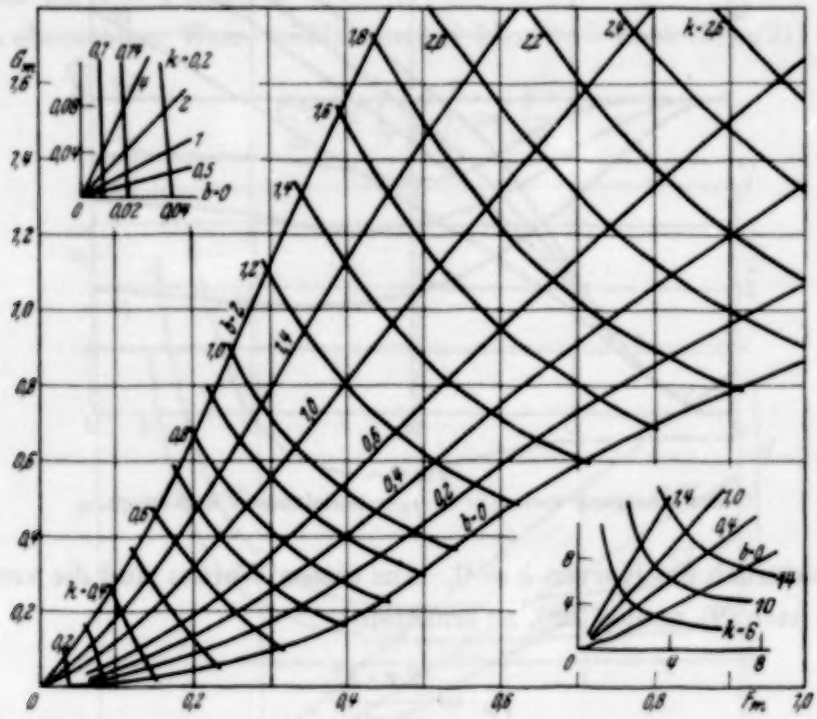


Fig. 8.

Zum Übergang von Werten $F_m = \mu_1 \cdot \frac{\pi}{rT}$ und $G_m = \mu_2 \cdot \frac{\pi}{rT}$ zu den Werten k und b, oder umgekehrt.

krummlinigen Koordinaten dar, das den Übergang von einem Paar der Werte G_m und F_m zu dem Paar von k und b ermöglicht. Aus k berechnet man nach (8) oder (9) den Wert von μ.

Ebenso wie in Fig. 5 sind auch hier die Netze für große k

$$G_m = m^2 F_m \quad \text{und} \quad G_m = \frac{k^2}{4 F_m}$$

[vgl. (15) und (17)] und für kleine k

$$G_m = b \cdot F_m \quad \text{und} \quad F_m = k^2$$

[Formeln (11) und (13)], dargestellt.

Falls nur eine der Größen μ_1 oder μ_2 bekannt ist, so bleibt es möglich, nur den scheinbaren Wert von μ, nämlich μ_μ und μ_U zu bestimmen. Dazu dienen die Diagramme der Fig. 9 und 10, wo

$$F_m = \mu_1 \frac{\pi}{\tau T} \quad \text{und} \quad G_m = \mu_2 \frac{\pi}{\tau T}$$

als Funktion von k eingetragen sind. Zur Bestimmung von k_μ und k_U

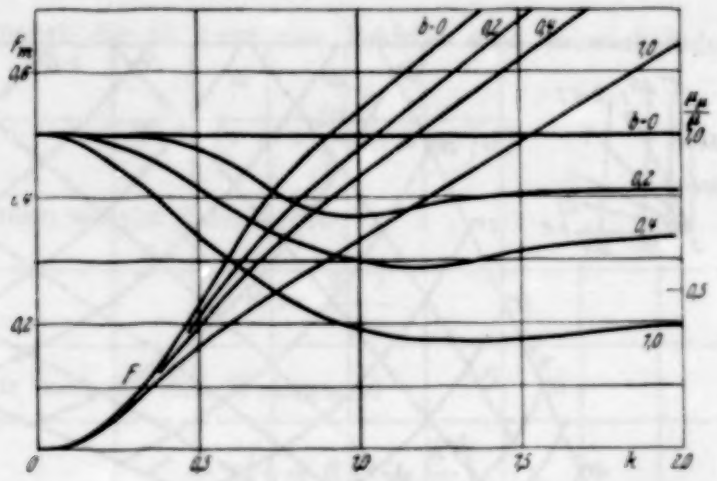


Fig. 9.
Der Übergang von μ_μ/μ in μ_m/μ (scheinbares Spektrum).

dienen natürlich die Kurven $b = 0$. Aus diesen Werten sind die verzerrten Werte μ nach (9), analog (28), zu ermitteln:

$$\mu_\mu = \frac{2\tau \cdot k_\mu^2}{\nu}$$

$$\mu_U = \frac{2\tau \cdot k_U^2}{\nu}.$$

Nach der früher erläuterten Methode sind hier die Kurven von μ_μ und μ_U konstruiert. Die Gleichungen sind:

$$k^2 C_m(k) = k_\mu^2 \cdot C(k_\mu)$$

und

$$k^2 D_m(k) = k_U^2 D(k_U).$$

Die erstere ergibt bei kleinem k, vgl. (21) und (23):

$$k^2 - 2bk^4 = k_\mu^2, \quad \left(\frac{k_\mu}{k}\right)^2 = \frac{\mu_\mu}{\mu} = 1 - 2bk^2;$$

d. h., daß

$$\lim_{k \to 0} \mu_\mu = \mu.$$

Bei großem k ergeben (38), (20′) und (20)

$$k_\mu = k\,n$$

und

$$\lim_{k \to \infty} \mu_\mu = \mu_n.$$

Erhält man graphisch die Zwischenwerte, so bekommt man die in Fig. 9 dargestellten Kurven. Wir sehen, daß μ_μ ein Minimum hat, das ungefähr bei $k = 1$ liegt.

In ebensolcher Weise erhält man bei kleinem k nach (38), (21) und (23):

$$\frac{\mu_U}{\mu} = \left(\frac{k_U}{k}\right)^2 = \frac{\sqrt{b}}{k},$$

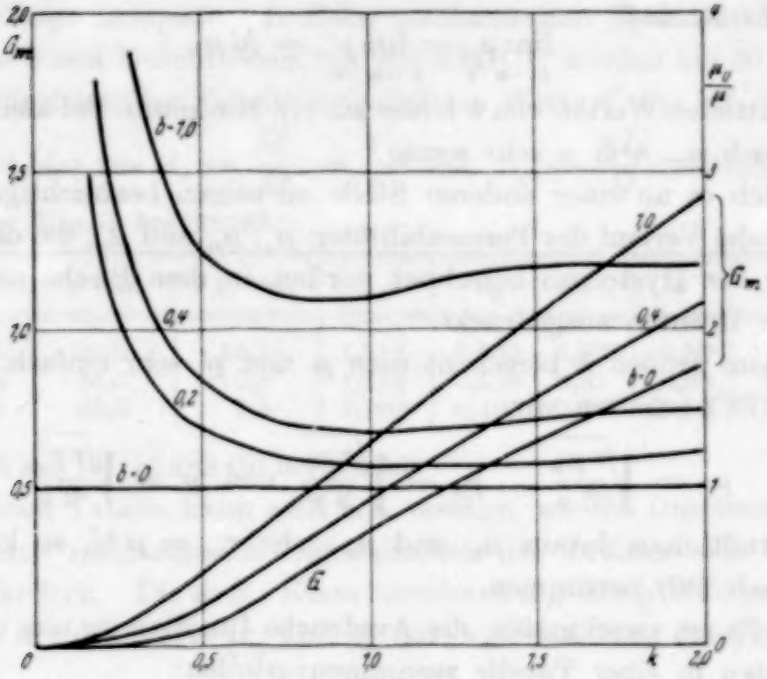


Fig. 10.
Der Übergang von μ_U/μ in μ_k/μ (scheinbares Spektrum).

bei großem k, vgl. (38), (20′) und (20),

$$\frac{\mu_U}{\mu} = m^2 = \frac{\mu_r}{\mu}.$$

Das gibt

$$\lim_{k \to 0} \mu_U = \infty$$

und

$$\lim_{k \to \infty} \mu_U = \mu_k.$$

Die graphisch erhaltenen Zwischenwerte ergeben die in Fig. 10 gezeichneten Kurven. Wir sehen, daß μ_U, ebenso wie μ_μ, im Gebiet bei $k = 1$ ein Minimum bildet.

Ein ebensolches Verfahren, zu $\bar{\mu}$ angewandt, ergibt die scheinbare Permeabilität μ_-; wir führen die Funktion

$$H_m = k^2 \cdot E_m$$

ein und finden für kleine k:

$$\frac{\mu_-}{\mu} = M - M b k^2,$$

für große k, falls b nicht zu klein ist,

$$\frac{\mu_-}{\mu} = M\left(1 - \frac{0{,}36}{k^2}\right) + \frac{\sqrt{M}}{4k}.$$

Das heißt, daß

$$\lim_{k \to 0} \mu_- = \lim_{k \to \infty} \mu_- = M\mu$$

ist. Bei mittleren Werten von k bildet μ_- ein Minimum. Bei kleinen b unterscheidet sich μ_- von μ sehr wenig.

Wie ich es an einer anderen Stelle zu zeigen beabsichtige, ist dieser eigentümliche Verlauf der Permeabilitäten μ_μ, μ_u und μ_-, die ohne Berücksichtigung der Hysteresis berechnet werden, in dem Bleche noch schärfer als in den Drähten ausgedrückt.

Bei dem großen k berechnet man μ und ϱ' sehr einfach. Laut (2), (20) und (28′) erhalten wir

$$\mu_1 = \sqrt{\frac{r\,\mu_n}{2\,\nu}}, \quad \mu_2 = \sqrt{\frac{r\,\mu_k}{2\,\nu}} \text{ und } \bar{\mu} = \sqrt{\frac{r\,r_m}{2\,\nu}}. \tag{39}$$

Ermittelt man daraus μ_k und μ_n oder $r_m = \mu M$, so kann man μ und ϱ' nach (30) bestimmen.

§ 5. Es ist zweckmäßig, die Ausdrücke für die von uns eingeführten Koeffizienten in einer Tabelle zusammenzustellen:

k	A_e	A	A_m	B_e	B
$\leqslant 1$	$1 + b k^2$	$1 + \frac{k^4}{3}$	$\frac{1}{1+b^2} + \frac{k^4}{3}$	$k^2 - \frac{2}{3} b k^4$	k^2
$\geqslant 1$	$k m + \frac{1}{4}$	$k + \frac{1}{4}$	$k \frac{n}{M}$	$k n$	k

k	B_m	C	C_m	D	D_m
$\leqslant 1$	$\frac{b}{1+b^2} + k^2$	$1 - \frac{4}{3} k^4$	$1 - 2 b k^2$	k^2	$b + (1 - b^2) k^2$
$\geqslant 1$	$k \frac{m}{M}$	$\frac{1}{2k}$	$\frac{n}{2k}$	$\frac{1}{2A}$	$\frac{m}{2k}$

k	E	E_m	F	F_m
$\leqslant 1$	$1-\frac{5}{6}k^4$	$M(1-bk^2)$	$k^2-\frac{4}{3}k^6$	k^2-2bk^4
$\geqslant 1$	$\frac{\sqrt{2}}{k+A}$	$\frac{\sqrt{2M}}{2k}$	$\frac{k}{2}$	$\frac{nk}{2}$

k	G	G_m	H	H_m
$\leqslant 1$	k^4	$k^2b+(1-b^2)k^4$	$k^2-\frac{5}{6}k^6$	$Mk^2(1-bk^2)$
$\geqslant 1$	$\frac{k^2}{2A}$	$\frac{mk}{2}$	$k\sqrt{2}-0{,}08$	$\frac{k\sqrt{M}}{\sqrt{2}}$

§ 6. Einige Beispiele. 1. Beim mechanischen Spannen eines Eisendrahtes von 3 mm Durchmesser mit der Kraft P wurden bei 50 Hertz und 5 Amp. die in folgender Tabelle aufgeführten Werte r' und $\nu L_i'$ erhalten[1]); k und b sind hier aus $A_e=\frac{\Omega'}{\Omega}=\frac{r'}{r}$ und $B_e=\frac{\nu L_i'}{\Omega}$ mittels des Diagramms der Fig. 5 bestimmt:

P kg	Ω	Ω' Ohm	$\nu L_i'$ Ohm	A_e	B_e	k	b	μ	ϱ'
0	19,5	29,5	14,3	1,512	0,734	1,035	0,50	1325	662
60	19,5	26,0	10,8	1,334	0,553	0,82	0,38	830	315
140	19,5	23,0	7,8	1,180	0,400	0,67	0,30	558	167

μ ist nach k aus (9), ϱ' aus (8) berechnet.

Aus dieser Tabelle kann man u. a. ersehen, wie die Durchschnittswerte der zirkularen magnetischen Eigenschaften des Drahtes sich infolge der Spannung ändern. Die so für Eisen berechneten μ und ϱ' stellen im wesentlichen eine Art der Werte μ_m und ϱ_m' dar; vgl. das Ende des § 2.

2. Die Kurven der Fig. 7 gestatten aus dem Verlaufe $\frac{\mu_r}{\mu_k}=f\left(\frac{r'}{r}\right)$ den Wert von b leicht zu bestimmen.

Bei der Messung des Widerstands von Eisendrähten mit Wechselstrom von 50 Perioden/sec wurden einmal folgende Werte erhalten:

Durchmesser	1 mm	1,6 mm	3 mm	4 mm
Ω	146	73	20	10,5 Ohm/km
$A=r'/r$	1,07	1,11	1,41	1,83
k_r (nach Fig. 1) . . .	0,68	0,78	1,16	1,55
μ_r [nach (28)]	4200	2810	1720	1590

[1]) B. Ssadikov, Arch. f. Elektrot. **25**, 431, 1931.

Die angeführten Werte r'/r entsprechen der Feldstärke von 10 Örsted an der Drahtoberfläche.

Wir sehen, daß μ_r bei der Verkleinerung von r' in der Tat sich stark vergrößert. Trägt man diese Werte in das Diagramm Fig. 7 ein, so liegen die Punkte den Kurven für $b = 0{,}2$ und $b = 0{,}4$ nahe, was mit den Angaben von Antik, l. c., über Hysterese bei zirkularer Magnetisierung von Eisendrähten übereinstimmt. Ein analoges Resultat erhält man aus den Angaben von Dettmar[1]).

3. In den Beobachtungen von Malov[2]) und Strutt[3]) kann man reiches Material für das Verhalten der Drähte eines und desselben Durchmessers, jedoch bei verschiedener Frequenz, finden.

Malovs Angaben über Eisendraht von 0,1 mm Durchmesser beziehen sich auf die Werte r'/r von 2,45 bis 3,58. Der Zuwachs der Permeabilität μ_r nach den kleineren Frequenzen erreicht 20% und kann natürlich nicht durch den Einfluß eines großen b erklärt werden, da der Aufstieg der Größe μ_r/μ_k hier zu groß und zu plötzlich ist.

Ein Nickeldraht derselben Dicke zeigt einen Zuwachs von μ_r um 10%, bei Änderung des Quotienten r'/r von 1,375 bis zu 1,16. Das könnte durch $b = 0{,}2$ verursacht werden; aber der geradlinige Verlauf der Versuchskurve stellt einen konkaven Unterschied gegen die in Fig. 7 angegebenen theoretischen Kurven dar.

Die Nickeldrähte bei Strutt weisen innerhalb der Fehlergrenzen von 1% keine Änderung der Permeabilität μ_r bei der Änderung r'/r in einem Falle von 1,569 bis 1,153 und in einem anderen von 2,10 bis 1,21 auf. Das spricht für ein sehr kleines b, d. h. für eine sehr kleine Hysteresis. Ihre obere Grenze kann man aus diesen Angaben mittels Gl. (35) bestimmen. Nach dem Gesagten können wir $\alpha = \frac{r' - r}{r}$ gleich 0,1 bis 0,2 annehmen; falls $\mu_r/\mu_k - 1$ unter 1% bleibt, so ergibt das b aus (35) kleiner als 0,01. Noch kleiner muß b bei Kobaltdraht sein, wo die Messung bis zu $\alpha = 0{,}049$ fortgeführt wurde, ohne daß ein Anwachsen von μ_r festgestellt werden konnte.

Anders verhalten sich die Eisendrähte.

---

[1]) G. Dettmar, Elektrot. ZS. **36**, 44, 1915.

[2]) N. Malov, Journ. d. angew. Phys. **6**, 26, 1929, Heft 5 (russisch); ZS. f. Phys. **71**, 30, 1931.

[3]) M. J. O. Strutt, ZS. f. Phys. **68**, 632, 1931.

Die Einbiegungen an den Kurven von Strutt Nr. 1 und 3, die bei $r'/r = 1{,}9$ oder 1,7 beginnen, können der Hysteresis zugeschrieben werden. Die Größe b kann man aus der Größe des Umbiegens, die ungefähr 9 bis 10% beträgt, gleich 0,15 ermitteln.

Der Draht Nr. 1 zeigt bei Strutt ein allmähliches Sinken der Permeabilität von $r'/r = 2{,}71$ bis 2,0; dies, ebenso wie die Abwesenheit der Einbiegung an dem Ende der Kurve Nr. 2, wobei $r'/r = 1{,}11$ war, spricht vielmehr für eine Abnahme der Permeabilität infolge anderer Ursachen, wie der magnetischen Viskosität, der Längsritzen an der Drahtoberfläche oder der Struktur des Drahtes, deren Einfluß ich in anderen Arbeiten behandelt habe[1]).

4. In der vorstehenden Arbeit von K. Volkova[2]) wurden viele Messungen von μ_1 und μ_2 für einen Eisendraht von 43 μ Durchmesser und von 94 Ohm/m Widerstand bei einer Wellenlänge von ungefähr 100 m ausgeführt.

In folgender Tabelle sind die durch graphische Ausgleichung erhaltenen Werte μ_1 und μ_2 eingetragen.

λ_m	μ_1	μ_2	F_m	G_m	k	b	μ
90	48,0	35,5	0,534	0,395	1,02	0,05	93,5
97	49,7	35,5	0,514	0,368	0,98	0,06	93,0
104	51,5	35,5	0,495	0,342	0,94	0,06	91,8

Die Formeln (38) nehmen die Form an

$$F_m = \mu_1 \frac{k^2}{\mu^2} = \mu_1 \frac{9{,}72^2}{\omega \lambda_m} \quad \text{und} \quad G_m = \mu_2 \frac{9{,}72^2}{\omega \lambda_m}, \tag{40}$$

wobei λ_m in Meter ausgedrückt ist. In dem Diagramm der Fig. 8 liegen alle drei Punkte (0,534; 0,395), (0,514; 0,368) und (0,495; 0,342) in dem Gebiet, wo $b > 0$ ist. Wir erhalten im Mittel $b = 0{,}06$ und nach (9) $\mu = 93$. Die Kurve $\mu_1 = f(\lambda)$ stellt eine schiefe Gerade dar: das ist verständlich, da der Verlauf von μ_1 durch die Kurve C_m in Fig. 3 gegeben ist, welche zwischen $k = 0{,}94$ und 1,02 in Wirklichkeit für eine schiefe Gerade angenommen werden kann. Der Verlauf von μ_2 bildet eine fast horizontale Gerade, was dem Verlauf der Kurve D_m (Fig. 3) in den genannten Grenzen entspricht.

---

[1]) W. Arkadiew, ZS. f. Phys. **72**, 116, 1931; Ann. d. Phys. **11**, 406, 1931; Phys. ZS. **14**, 934, 1913.

[2]) K. Volkova, ZS. f. Phys. **74**, 388, 1932.

5. Wir wollen nun den Fall betrachten, daß nur eine Art der Permeabilität, μ_1 oder μ_2, ermittelt ist. Wir werden uns beispielshalber der von Wait[1]) erhaltenen Werte μ_1 bedienen; ihren Sicherheitsgrad wollen wir vorläufig nicht kritisch besprechen. Für die Werte F_m, vgl. (40), als wenn F_m F wäre, ermitteln wir mit Hilfe der Kurve $b = 0$ (Fig. 9) die Werte k_μ: laut (9) erhalten wir daraus

$$\mu_\mu = \frac{k_\mu^2 \cdot \omega \lambda_m}{94{,}7}. \tag{41}$$

Wenn $k > 2$ ist, so können wir, entsprechend Fig. 9 und (20'), schreiben:

$$F = C k^2 = \frac{k}{2}$$

und nach (40)

$$k_\mu = 2 \mu_1 \frac{94{,}7}{\omega \lambda_m};$$

wir bekommen nun für große k:

$$\mu_\mu = 37{,}9 \cdot \frac{\mu_1^2}{\omega \lambda_m}.$$

Der Draht von Wait hatte 0,127 mm Durchmesser, woraus, falls wir σ gleich $8 \cdot 10^{-5}$ el.-magn. CGS-Einh. nehmen, ω gleich 10 wird. Wir erhalten leicht folgende Tabelle, wobei λ und μ_1 die von Wait gemessenen Werte darstellen.

λ_m	83,7	91,2	100,7	107,5	114,0
μ_1	8,47	7,53	7,13	6,81	6,68
F_m nach (40) . . .	0,95	0,775	0,668	0,595	0,551
k_μ aus Fig. 9 . . .	1,90	1,53	1,31	1,13	1,04
μ_μ nach (41) . . .	32,5	23	18	15	13

Die so aus den Beobachtungen von Wait berechneten Werte μ_μ stellen einen sehr schnellen Abfall nach längeren Wellen dar. In der Tat kann man zwar in diesem Gebiet von k, zwischen 1 und 2, einen Abfall von μ_μ erhalten, siehe Fig. 9; dieser Abfall aber beträgt, sogar bei großen b, nur 10 bis 14 % und kann keineswegs mehrere hundert Prozent, wie die nach Waitschen Angaben berechneten Werte von μ_μ, erreichen.

[1]) G. R. Wait, Phys. Rev. **29**, 566, 1927.

Nach den letzten Beobachtungen gibt es in dem Bereich der 100 m langen Wellen[1]) eine annähernde Konstanz oder eine sehr schwache Änderung der Permeabilität. Darum machen, wie der hier besprochene enorm große Abfall von μ_u, der anomale Verlauf von μ_1, d. h. ihr Zuwachs nach kürzeren Wellen, wie auch die zu kleinen Werte von μ_u und von μ_1 selbst die Waitschen Messungen von μ_1 sehr zweifelhaft.

6. In den Beispielen 3 und 4 besteht noch eine Unklarheit bezüglich der großen Sprünge der Größe b, die bei einigen Drähten auf eine große ($b = 0{,}15$ bis $0{,}2$), bei anderen auf eine verschwindend kleine Hysteresis hinweist. Es ist die Aufgabe späterer Untersuchungen, die Größe b bei Hochfrequenz zu studieren, d. h. den konsumptiven Teil ϱ' der komplexen magnetischen Permeabilität zu ermitteln.

Um aber zu einer sicheren Lösung der Frage zu gelangen, welche Rolle die Hysteresis, d. h. die Größe b, im Verlauf mancher Kurven spielt, muß man in der Folge stets paarweise Beobachtungen anstellen, damit gleichzeitig r' und L_i' oder μ_1 und μ_2 gewonnen werden.

Moskauer Magnetisches Laboratorium, Universität, Nov. 1931.

---

[1]) G. R. Wait, F. G. Brickwedde u. E. L. Hall, Phys. Rev. **32**, 967, 1928; N. Malov, Journ. d. angew. Phys. **6**, 27, 1929 (russisch); ZS. f. Phys. **71**, 30, 1931; M. J. O. Strutt, ebenda **68**, 632, 1931; K. Volkova, ebenda **74**, 388, 1932; W. Uryson, ZS. f. techn. Phys. **1**, 484, 1931 (russisch).

Über die Dispersion des Lichtes in der Umgebung von Quadrupollinien.

Von **J. Blaton** in Lemberg.

(Eingegangen am 31. Dezember 1931.)

Die Kramers-Heisenbergsche Dispersionsformel wird so erweitert, daß sie auch in der Umgebung der Quadrupollinien gültig bleibt. Für die Quadrupolstrahlung wird außerdem ein dem f-Summensatz analoger Satz abgeleitet.

§ 1. Einleitende wellenoptische Betrachtungen. Die Kramers-Heisenbergsche Dispersionsformel[1]) ist nur so lange gültig, als wir uns nicht in der Umgebung „dipolmäßig" verbotener Linien befinden. Das rührt daher, daß bei ihrer Ableitung die Phasenänderung des Lichtes innerhalb des streuenden Atoms nicht berücksichtigt wird, im Atom also unter dem Einfluß des Lichtes in erster Näherung nur ein Dipolmoment zustande kommen kann. Berücksichtigt man dagegen die Phasenänderung des Lichtes im Atom, so erregt das Licht noch ein Quadrupolmoment, welches bei Annäherung der Frequenz des einfallenden Lichtes an eine Quadrupolfrequenz des Atoms das sonst vorhandene Dipolmoment stark überwiegen kann.

Um eine in diesem Sinne verallgemeinerte Dispersionsformel zu erhalten, gehen wir von den wellenoptischen Untersuchungen Esmarchs[2]) aus. Wir nehmen zu diesem Zwecke ein dispergierendes Medium an, das den durch die xz-Ebene begrenzten Halbraum $y \geqslant 0$ erfüllt. Das einfallende Licht habe senkrechte Inzidenz; sein elektrischer Vektor schwinge in der z-Richtung und sei gegeben durch:

$$E_z^e(y, t) = a e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{y}{c}\right)}.$$

Durch Superposition dieser einfallenden Welle mit den im Medium entstehenden Sekundärwellen bildet sich eine resultierende Welle, die wir im Medium als

$$E_z^r(y, t) = b e^{2\pi i \nu \left(t - p\frac{y}{c}\right)}$$

---

[1]) Siehe M. Born, P. Jordan, W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **35**, 565, 1925; E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926.

[2]) W. Esmarch, Ann. d. Phys. **42**, 1257, 1913; siehe auch P. P. Ewald, Dissertation München, Göttingen 1912; L. Natanson, Bull. int. Acad. Polon. (A) 1914, S. 1, 335; 1916, S. 221; C.W. Oseen, Ann. d. Phys. **48**, 1, 1915; R. Lundblad, ebenda **57**, 183, 1918; W. Bothe, ebenda **64**, 693, 1921.

ansetzen. p ist hier der Brechungsindex. Um die Sekundärwellen zu finden, zerlegen wir das Medium in Schichten von der Dicke dy_0 parallel zur xz-Ebene. Wir wählen in der y-Achse den Aufpunkt $P(0, y, 0)$ und betrachten die von den in der Schicht $y = y_0$ schwingenden Dipolen und Quadrupolen herrührende Sekundärwelle im Punkte P. Ihr elektrischer Vektor ist gegeben durch[1]):

$$e_z^s\, dy_0 = -2\pi ik\left(M_z + \frac{1}{c} B_y^z\right) N\, dy_0\, e^{-ik|y-y_0|}, \tag{1}$$

wo $k = 2\pi\nu/c$, N die Anzahl der Atome in der Volumeneinheit und M_z die z-Komponente des im Atom erregten Dipolmoments bedeuten. Die durch

$$\frac{1}{c} B_y^z = \frac{1}{c} \int y_1 \mathfrak{J}_z\, d\tau_1 \tag{1a}$$

bestimmte Größe kann als das im Atom induzierte Quadrupolmoment angesehen werden[2]). Dabei ist $\mathfrak{J}$ der Stromdichtevektor und $d\tau_1$ das Volumenelement. Der Ursprung des Koordinatensystems $x_1\, y_1\, z_1$ ist der Mittelpunkt des Atoms.

Durch Superposition aller dieser von den einzelnen Schichten herrührenden Sekundärwellen im Punkte $P(0, y, 0)$ mit der einfallenden Welle erhalten wir die resultierende Welle und gelangen so zur Relation

$$b\, e^{-ikpy}\, e^{2\pi i\nu t} = a\, e^{-iky}\, e^{2\pi i\nu t} + \int_0^y e_z^s\, dy_0 + \int_y^\infty e_z^s\, dy_0. \tag{2}$$

§ 2. Quantentheoretischer Teil. Wir gehen nun zum quantentheoretischen Teil, nämlich zur Berechnung von B_y^z über. Wir betrachten dazu ein einzelnes Atom; durch die resultierende Welle, deren elektrischen Vektor wir jetzt als

$$E_z^r(y_1, t) = b \sin(\omega t - kpy_1 + \delta) \quad (\omega = 2\pi\nu)$$

annehmen (δ = Phasenkonstante), wird es zum Mitschwingen angeregt. Seine durch die resultierende Welle gestörte Wellenfunktion u ist nach Schrödinger[3]) in erster Näherung gegeben durch

$$u = \psi_k\, e^{i\omega_k t} + \varkappa\,(u_1\, e^{i(\omega_k+\omega)t+i\delta} + u_{-1}\, e^{i(\omega_k-\omega)t-i\delta}),$$

---

[1]) W. Esmarch, l. c.; J. Blaton, ZS. f. Phys. **69**, 835, 1931.

[2]) Diese auf die Stromdichte sich stützende Definition der Quadrupolmomente ist im allgemeinen Falle notwendig, da durch die Dichteverteilung der Elektrizität die Quadrupolstrahlung im Gegensatz zur Dipolstrahlung noch nicht eindeutig bestimmt ist.

[3]) E. Schrödinger, l. c.

wobei $\varkappa = -\frac{2\pi i e}{hc}\cdot\frac{b}{k}$, ψ_k die Eigenfunktion des ungestörten Zustandes, $\omega_k = \frac{2\pi}{h}E_k$ (E_k = Energieeigenwert des ungestörten Zustandes) und

$$u_{\pm 1} = \frac{h}{8\pi^2 m}\sum_l \frac{A^{\pm}_{kl}}{\nu_{kl} \pm \nu}\psi_l$$

bedeuten, mit den ψ_l als vollständigem System ungestörter Eigenfunktionen und

$$A^{\pm}_{kl} = \int \psi_l^* \frac{\partial \psi_k}{\partial z_1} e^{\mp i k p y_1}\, d\tau_1, \qquad \nu_{kl} = \frac{E_k - E_l}{h}.$$

Aus der gestörten Wellenfunktion bestimmt sich die z-Komponente der Stromdichte mittels[1]):

$$\Im_z = \frac{eh}{4\pi i m}\left\{u\frac{\partial u^*}{\partial z} - u^*\frac{\partial u}{\partial z} + \varkappa u u^*\left(e^{i(\omega t - kpy_1+\delta)} + e^{-i(\omega t - kpy_1+\delta)}\right)\right\}.$$

Setzen wir hier den Wert für u ein und nehmen in erster Näherung $e^{\mp i k p y_1} = 1 \mp i k p y_1$ an, so erhalten wir

$$\begin{aligned}\Im_z = \frac{eh}{4\pi i m}\cdot\frac{h}{8\pi^2 m}\varkappa\Bigg\{&\Bigg[\sum_l \frac{A^{+*}_{kl}}{\nu_{kl}+\nu}\left(\psi_l^*\frac{\partial\psi_k}{\partial z} - \psi_k\frac{\partial\psi_l^*}{\partial z}\right) - \\ &- \sum_l \frac{A^{-}_{kl}}{\nu_{kl}-\nu}\left(\psi_k^*\frac{\partial\psi_l}{\partial z} - \psi_l\frac{\partial\psi_k^*}{\partial z}\right)\Bigg] e^{-i(\omega t+\delta)} + \\ &+\Bigg[\sum_l \frac{A^{-*}_{kl}}{\nu_{kl}-\nu}\left(\psi_l^*\frac{\partial\psi_k}{\partial z} - \psi_k\frac{\partial\psi_l^*}{\partial z}\right) - \\ &- \sum_l \frac{A^{+}_{kl}}{\nu_{kl}+\nu}\left(\psi_k^*\frac{\partial\psi_l}{\partial z} - \psi_l\frac{\partial\psi_k^*}{\partial z}\right)\Bigg] e^{+i(\omega t+\delta)}\Bigg\} + \\ &+ \frac{eh}{4\pi i m}\varkappa|\psi_k|^2\left[(1 - ikpy_1)e^{i(\omega t+\delta)} + (1+ikpy_1)e^{-i(\omega t+\delta)}\right].\end{aligned}$$

Berücksichtigt man, daß

$$\int y_1 |\psi_k|^2 d\tau_1 = 0$$

ist, so wird

$$\begin{aligned}B_y^z = \varkappa\frac{h}{8\pi^2 m}\Bigg\{&\Bigg[-\sum_l \frac{A^{+*}_{kl}}{\nu_{kl}+\nu}\int y_1 \Im_z^{kl} d\tau_1 + \sum_l \frac{A^{-}_{kl}}{\nu_{kl}-\nu}\int y_1 \Im_z^{lk} d\tau_1\Bigg] e^{-i(\omega t+\delta)} + \\ &+\Bigg[-\sum_l \frac{A^{-*}_{kl}}{\nu_{kl}+\nu}\int y_1 \Im_z^{kl} d\tau_1 + \sum_l \frac{A^{+}_{kl}}{\nu_{kl}+\nu}\int y_1 \Im_z^{lk} d\tau_1\Bigg] e^{+i(\omega t+\delta)}\Bigg\} + \\ &+\frac{eh}{4\pi i m}\varkappa\left[-ikp(y^2)_{kk}e^{i(\omega t+\delta)} + ikp(y^2)_{kk}e^{-i(\omega t+\delta)}\right], \qquad (3)\end{aligned}$$

[1]) I. Waller, ZS. f. Phys. **51**, 213, 1928; J. Blaton, l. c.

wobei

$$(\xi\eta)_{kr} = \int \psi_k \xi_1 \eta_1 \psi_r^* d\tau_1$$

und $\mathfrak{Z}_z^{\mu\nu}$ die Stromdichte beim Übergang des ungestörten Atoms aus dem Zustand μ in den Zustand ν bedeuten. Da

$$\int y_1 \mathfrak{Z}_z^{kl} d\tau_1 = \pi i e \nu_{kl} (yz)_{kl}$$

und angenähert

$$A_{kl}^{\pm} = \frac{4\pi^2 m}{h} \nu_{kl} \left[(z)_{kl} \mp i \frac{kp}{2} (yz)_{kl} \right]$$

ist, so wird schließlich

$$B_y^z = -\varkappa e i k p \frac{h}{2\pi m} \left\{ \frac{2\pi^2 m}{h} \nu^2 \sum_l \frac{\nu_{kl}}{\nu_{kl}^2 - \nu^2} |(yz)_{kl}|^2 + \right.$$
$$\left. + \frac{2\pi^2 m}{h} \sum_l \nu_{kl} |(yz)_{kl}|^2 + (y^2)_{kk} \right\} \sin(\omega t + \delta).$$

Wie wir später in § 5 zeigen werden, ist aber

$$\frac{8\pi^2 m}{h} \sum_l \nu_{lk} |(yz)_{lk}|^2 = (y^2 + z^2)_{kk}, \tag{4}$$

so daß

$$B_y^z = -\frac{e^2}{cm} p \left\{ \frac{2\pi^2 m}{h} \nu^2 \sum_l \frac{\nu_{kl}}{\nu_{kl}^2 - \nu^2} |(yz)_{kl}|^2 + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{4} (3y^2 - z^2)_{kk} \right\} E_z^r(y_0, t) \tag{3a}$$

wird. Wir bemerken schließlich, daß das erregte Dipolmoment M durch

$$M_z = -\frac{2e^2}{h} \sum_l \frac{\nu_{kl}}{\nu_{kl}^2 - \nu^2} |(z)_{kl}|^2 E_z^r(y_0, t) \tag{3b}$$

gegeben ist.

§ 3. Der Brechungsindex. Wir kehren nun wieder zum wellenoptischen Teil unserer Betrachtungen zurück und setzen in (1) die für M_z und B_y^z gefundenen Werte ein. Wir erhalten so aus (1), (3a) und (3b):

$$e_z^s(y, t)\, dy_0 = ikc_1 E_z^r(y_0, t)\, e^{-ik|y-y_0|}\, dy_0 \tag{5}$$

mit

$$c_1 = \frac{4\pi e^2}{h} \sum_l \frac{\nu_{kl}}{\nu_{kl}^2 - \nu^2} |(z)_{kl}|^2 +$$
$$+ \frac{2\pi e^2}{c^2 m} p \left[\frac{2\pi^2 m}{h} \nu^2 \sum_l \frac{\nu_{kl}}{\nu_{kl}^2 - \nu^2} |(yz)_{kl}|^2 + \frac{1}{4} (3y^2 - z^2)_{kk} \right]. \tag{5a}$$

Unsere Gleichung (2) lautet dann:

$$be^{-ikpy} = ae^{-iky} +$$
$$+ ikc_1 bN \left\{ \int_0^y e^{-ikpy_0} e^{-ik(y-y_0)}\, dy_0 + \int_y^\infty e^{-ikpy_0} e^{+ik(y-y_0)}\, dy_0 \right\}. \tag{2a}$$

Indem wir die Integration ausführen, erhalten wir

$$b e^{-ikpy} = a e^{-iky} + c_1 b N \left\{ \frac{1}{p-1} e^{-iky} - \frac{1}{p^2-1} e^{-ikpy} \right\}. \quad (2b)$$

Diese Gleichung läßt sich nur dann erfüllen, wenn

$$1 = -c_1 N \frac{2}{p^2-1}, \qquad a = b \frac{c_1 N}{p-1},$$

also

$$b = \frac{2}{p+1} a$$

und

$$p^2 - 1 = \frac{8\pi N e^2}{h} \sum_l \frac{\nu_{lk}}{\nu_{lk}^2 - \nu^2} |(z)_{lk}|^2 +$$

$$+ \frac{8\pi N e^2}{h} \frac{p k^2}{4} \sum_l \frac{\nu_{lk}}{\nu_{lk}^2 - \nu^2} |(yz)_{lk}|^2 - \frac{\pi N e^2}{m c^2} p (3y^2 - z^2)_{kk}. \quad (6)$$

Die erste Summe ist hier mit der Kramers-Heisenbergschen Dispersionsformel identisch und enthält die „Dipolglieder". Die zweite Summe stellt den Einfluß der Quadrupolübergänge auf das p dar. Sie ist ganz ähnlich wie die erste Summe gebaut, unterscheidet sich aber grundsätzlich von ihr durch die Frequenzabhängigkeit, nämlich durch das vor dem Summenzeichen auftretende $k^2 = (2\pi\nu/c)^2$. Das dritte Glied wird auch durch die Quadrupolstrahlung veranlaßt und ist unabhängig von der Frequenz des einfallenden Lichtes.

Diese Dispersionsformel wollen wir nun in der Umgebung einer Quadrupolfrequenz diskutieren; wir können in diesem Falle das erste und das dritte Glied in (6) vernachlässigen und brauchen im zweiten Gliede nur diejenigen Summenglieder zu berücksichtigen, die zu der betrachteten Quadrupolfrequenz gehören. Dann wird, da p nur wenig von Eins verschieden ist:

$$\frac{p^2-1}{p} \cong 2(p-1) \cong \frac{8\pi N e^2}{h} \frac{k^2}{4} \frac{\nu_{lk}}{\nu_{lk}^2 - \nu^2} \sum_\mu |(yz)_{k,\, l\mu}|^2, \quad (7)$$

wobei die Summation über μ auf die verschiedenen zum Eigenwert E_l gehörigen entarteten Zustände hinweist. Ist auch der Ausgangszustand k mehrfach, so haben wir noch eine Mittelung auszuführen, indem wir über alle entarteten k-Zustände summieren (diese Summation wollen wir durch den Index μ' kennzeichnen) und durch das Gewicht des Ausgangszustandes g_k dividieren. Wir erhalten so:

$$p - 1 = \frac{\pi N e^2}{h} k^2 \frac{\nu_{lk}}{\nu_{lk}^2 - \nu^2} \frac{1}{g_k} \sum_{\mu\,\mu'} |(yz)_{l\mu,\, k\mu'}|^2. \quad (8)$$

Bequemer ist es, den Brechungsindex durch die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten A_k^l auszudrücken. Es ist bekanntlich[1]):

$$A_k^l = \frac{1}{h\,\nu_{lk}\,g_l} \sum_\mu \left(E_{k,\mu-2}^{l,\mu} + E_{k,\mu-1}^{l,\mu} + E_{k,\mu}^{l,\mu} + E_{k,\mu+1}^{l,\mu} + E_{k,\mu+2}^{l,\mu}\right),$$

wenn $E_{k,\mu'}^{l,\mu}$ die Intensitäten der einzelnen Übergänge, wie sie beim Zeemaneffekt auftreten, bedeuten. Da nach A. Rubinowicz[2]) auch für die Quadrupolstrahlung der Summensatz

$$\sum_\mu E_{k,\mu-2}^{l,\mu} = \sum_\mu E_{k,\mu-1}^{l,\mu} = \sum_\mu E_{k,\mu}^{l,\mu} = \sum_\mu E_{k,\mu+} = \sum_\mu E_{k,\mu+2}^{l,\mu}$$

gilt, so ist

$$A_k^l = \frac{5}{h\,\nu_{lk}\,g_l} \sum_\mu E_{k,\mu-1}^{l,\mu} = \frac{5}{h\,\nu_{lk}\,g_l} \sum_\mu E_{k,\mu+1}^{l,\mu}.$$

Es ist aber

$$(yz)_{l\mu,\,k\mu'} = \frac{1}{2i}\left\{[z\,(x+iy)]_{l\mu,\,k\mu'} - [z\,(x-iy)]_{l\mu,\,k\mu'}\right\}.$$

Wir wählen jetzt die Eigenfunktion so, wie beim Zeemaneffekt mit z als Feldrichtung. Dann entsprechen die Matrizen $[z\,(x+iy)]$ und $[z\,(x-iy)]$ den Übergängen $\mu \to \mu-1$ bzw. $\mu \to \mu+1$. Da sich diese Übergänge gegenseitig ausschließen, so erhalten wir

$$\sum_{\mu,\mu'} |(yz)_{l\mu,\,k\mu'}|^2 = \tfrac{1}{4}\left\{\sum_{\mu,\mu'} |[z\,(x+iy)]_{l\mu,\,k\mu'}|^2 + \sum_{\mu,\mu'} |[z\,(x-iy)]_{l\mu,\,k\mu'}|^2\right\}.$$

Weil aber[3])

$$\sum_{\mu,\mu'} |[z\,(x+iy)]_{l\mu,\,k\mu'}|^2 = \frac{1}{3\gamma} \sum_\mu E_{k,\mu-1}^{l,\mu}$$

und

$$\sum_{\mu,\mu'} |[z\,(x-iy)]_{l\mu,\,k\mu'}|^2 = \frac{1}{3\gamma} \sum_\mu E_{k,\mu+1}^{l,\mu}$$

mit

$$\gamma = \frac{8}{15}\,\frac{\pi^6\,e^2\,\nu_{lk}^6}{c^5},$$

so wird schließlich

$$\sum_{\mu,\mu'} |(yz)_{l\mu,\,k\mu'}|^2 = \frac{c^5\,h\,g_l}{16\,\pi^6\,e^2\,\nu_{lk}^5}\,A_k^l. \tag{9}$$

---

[1]) Vgl. W. Pauli, Handb. d. Phys. XXIII.
[2]) A. Rubinowicz, ZS. f. Phys. **61**, 338, 1930.
[3]) A. Rubinowicz, l. c.

Wir können nun (8) in der folgenden Form schreiben:

$$p-1 = \frac{c^3 N}{4\pi^3} \frac{\nu^2}{\nu_{lk}^4} \frac{g_l}{g_k} A_k^l \frac{1}{\nu_{lk}^2 - \nu^2} \tag{8a}$$

Wir vereinfachen dies weiter, indem wir im Zähler von (8a) ν in erster Näherung gleich ν_{lk} setzen und erhalten

$$p-1 = \frac{c^3}{4\pi^3} \frac{N}{\nu_{lk}^2} \frac{g_l}{g_k} A_k^l \frac{1}{\nu_{lk}^2 - \nu^2}. \tag{10}$$

Vergleichen wir unser Resultat mit der Dispersionsformel in der Umgebung einer Dipollinie ν_{mn}, so ist

$$p-1 = \frac{c^3}{16\pi^3} \frac{N}{\nu_{mn}^2} \frac{g_m}{g_n} A_n^m \frac{1}{\nu_{mn}^2 - \nu^2}, \tag{11}$$

wo $\bar{A}_n^m$ die Übergangswahrscheinlichkeit für die entsprechende Dipolstrahlung ist. Beide Formeln unterscheiden sich lediglich um den Faktor $\frac{1}{4}$.

§ 4. Vergleich mit der Erfahrung. Die von uns erhaltenen Resultate lassen sich mit der Erfahrung vergleichen. Wir wollen untersuchen, inwiefern die von W. Prokofjew[1]) in der anomalen Dispersion gefundenen verbotenen Linien der Alkalimetalle als Quadrupollinien angesprochen werden können. Ist dies der Fall, so sind die Übergangswahrscheinlichkeiten für diese Quadrupollinien viermal kleiner als die von Prokofjew angegebenen entsprechend dem Unterschied in den Formeln (10) und (11). Die relativen Wahrscheinlichkeiten für diese Quadrupolübergänge in Alkalimetallen sind aber theoretisch von Stevenson[2]) berechnet worden. Nur berechnet Stevenson nicht direkt die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten, sondern die relativen Intensitäten in der Absorption. Die Umrechnung ist ganz einfach, es ist nämlich[3])

$$\frac{I_{1s-3d}}{I_{1s-2p}} = \frac{5}{3} \frac{\lambda_{1s-3d}^2}{\lambda_{1s-2p}^2} \frac{A_{1s}^{3d}}{A_{1s}^{3p}}$$

(I = Intensität in Absorption, λ = Wellenlänge des entsprechenden Übergangs). Bezeichnen wir die von Prokofjew angegebenen relativen Übergangswahrscheinlichkeiten mit L_p, so ist also

$$\frac{I_{1s-3d}}{I_{1s-2p}} = \frac{5}{12} \frac{\lambda_{1s-3d}^2}{\lambda_{1s-2p}^2} L_p.$$

---

[1]) W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **57**, 387, 1929.
[2]) A. F. Stevenson, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 591, 1930.
[3]) A. F. Stevenson, l. c.

Die Ergebnisse sind für Na, K und Rb in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

$\frac{I_{1s-3d}}{I_{1s-2p}}$	Element		
	Na	K	Rb
Theoretisch nach Stevenson	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	$2{,}1 \cdot 10^{-6}$
Experimentell nach Prokofjew . . .	$0{,}6 \cdot 10^{-6}$	$0{,}9 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$

Dabei ist zu bemerken, daß nach Prokofjew die Werte für Na sehr ungenau sind, wodurch sich die für dieses Element auftretende Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment vielleicht aufklären ließe. Im allgemeinen scheint aber der Vergleich zufriedenstellend zu sein. Wir können demnach die von Prokofjew beobachteten Linien als reine Quadrupollinien ansprechen, da, falls noch erzwungene Dipolstrahlung an diesen Übergängen Anteil hätte (infolge interatomarer elektrischer Felder), die experimentellen Übergangswahrscheinlichkeiten größer als die theoretisch für die Quadrupolstrahlung berechneten sein müßten. Dementsprechend liegt es nahe, auch die unter ähnlichen Bedingungen von Datta[1]) und später von Soverby und Barrat[2]) in Absorption gefundenen verbotenen Linien der Alkalimetalle als Quadrupollinien zu deuten. Im allgemeinen wird es aber von den Versuchsbedingungen abhängen, ob eine verbotene Linie einer erzwungenen Dipolstrahlung oder einer spontanen Quadrupolstrahlung zuzuschreiben ist. Eine endgültige Entscheidung gibt dann erst der transversale Zeemaneffekt.

§ 5. Das Analogon zum f-Summensatz. Zum Schluß wollen wir noch einen dem *f*-Summensatz[3]) analogen Satz für die Quadrupolstrahlung ableiten; dabei werden wir auch die Relation (4) bestätigen. Wir gehen zu diesem Zweck von den Vertauschungsrelationen

$$p_x x - x p_x = \frac{h}{2\pi i} 1, \tag{12a}$$

$$p_y y - y p_y = \frac{h}{2\pi i} 1 \tag{12b}$$

[1]) S. Datta, Proc. Roy. Soc. London (A) **101**, 539, 1922.
[2]) A. L. M. Soverby u. S. Barrat, ebenda **110**, 190, 1926.
[3]) Vgl. hierzu W. Thomas, Die Naturwissensch. **13**, 627, 1925; W. Kuhn, ZS. f. Phys. **33**, 408, 1925; F. Reiche u. W. Thomas, ebenda **34**, 510, 1925; F. London, ebenda **39**, 322, 1926; F. Reiche, ebenda **53**, 168, 1929.

aus, multiplizieren (12a) links und rechts mit y und (12b) links und rechts mit x; addieren wir dann die so erhaltenen Gleichungen, so wird

$$(y\,p_x + x\,p_y)(x\,y) - (x\,y)(y\,p_x + x\,p_y) = \frac{h}{2\pi i}(x^2 + y^2).$$

Wir bilden nun die Diagonalelemente dieser Matrix:

$$\sum_l (y\,p_x + x\,p_y)_{kl}\,(x\,y)_{lk} - \sum_l (x\,y)_{kl}(y\,p_x + x\,p_y)_{lk} = \frac{h}{2\pi i}(x^2 + y^2)_{kk}$$

und vereinfachen noch die linke Seite dieser Gleichung; da

$$(y\,p_x)_{kl} = \sum_n (y)_{kn}(p_x)_{nl} = m\,2\pi i \sum_n (y)_{kn}\,\nu_{nl}\,(x)_{nl}$$

und

$$(x\,p_y)_{kl} = (p_y\,x)_{kl} = \sum_n (p_y)_{kn}(x)_{nl} = m\,2\pi i \sum_n (y)_{kn}\,\nu_{kn}\,(x)_{ln},$$

also

$$(y\,p_x + x\,p_y)_{kl} = m\,2\pi i\,\nu_{kl}\,(x\,y)_{kl}$$

ist, so erhalten wir wegen des hermiteschen Charakters der Matrizen

$$m\,2\pi i\,\{\sum_l \nu_{kl}\,|(x\,y)_{kl}|^2 - \sum_l \nu_{lk}\,|(x\,y)_{kl}|^2\} = \frac{h}{2\pi i}(x^2 + y^2)_{kk}$$

und schließlich, da $\nu_{kl} = -\nu_{lk}$,

$$\frac{8\pi^2 m}{h}\sum_l \nu_{lk}\,|(x\,y)_{lk}|^2 = (x^2 + y^2)_{kk}. \tag{13}$$

Dasselbe gilt natürlich auch für die Elemente der (xz)- und der (yz)-Matrix. Damit ist auch die Relation (4) bewiesen. Es ist daher

$$\frac{8\pi^2 m}{h}\sum_l \nu_{lk}\,\{|(x\,y)_{lk}|^2 + |(x\,z)_{lk}|^2 + |(y\,z)_{lk}|^2\} = 2\,(r^2)_{kk}.$$

Ist der k-Zustand mehrfach vom Gewicht g_k, so wollen wir noch über diese entarteten Zustände summieren. Da aber aus den Stabilitätsrelationen sofort folgt, daß

$$\sum_{\mu,\mu'} |(x\,y)_{l\mu,\,k\mu'}|^2 = \sum_{\mu,\mu'} |(x\,z)_{l\mu,\,k\mu'}|^2 = \sum_{\mu,\mu'} |(y\,z)_{l\mu,\,k\mu'}|^2,$$

so finden wir

$$\frac{8\pi^2 m}{h}\sum_l \nu_{lk}\sum_{\mu,\mu'} |(y\,z)_{l\mu,\,k\mu'}|^2 = \frac{2}{3}\,g_k\,(r^2)_{kk}$$

und wegen (9) wird

$$\frac{1}{4}\,\frac{c^5 m}{\pi^4 e^2}\sum_l \frac{g_l}{g_k}\,\frac{A_k^l}{\nu_{lk}^4} = \frac{1}{3}\,(r^2)_{kk}. \tag{14}$$

Die Größe

$$\varphi_k^l = \frac{1}{4}\,\frac{c^5 m}{\pi^4 e^2}\,\frac{1}{\overline{(y^2)}_{kk}\,\nu_{lk}^4}\,\frac{g_l}{g_k}\,A_k^{l\,1}) \tag{15}$$

können wir klassisch als Anzahl der Dispersionselektronen im Atom auffassen, die mit der Eigenfrequenz $\nu_0 = \nu_{lk}$ schwingen. Es ist ja gemäß (14) für das Einelektronenproblem:

$$\sum_l \varphi_k^l = 1. \tag{15a}$$

Wir erhalten auf diese Weise den Zusammenhang zwischen der klassischen Dispersionsformel für Quadrupole von Segrè[2]) und unserer quantentheoretischen Formel (8a). Die Dispersionsformel von Segrè lautet:

$$p - 1 = \pi\,\frac{\nu^2}{c^2}\,\frac{\mathfrak{N}\,e^2\,y_0}{m\,(\nu_0^2 - \nu^2)}, \tag{16}$$

wobei $\mathfrak{N}$ die Anzahl der Atome in der Volumeneinheit (in der klassischen Theorie) bedeutet. y_0 ist die Entfernung zweier Dipole, die parallel zueinander, aber mit entgegengesetzten Phasen in der z-Richtung schwingen und so ein klassisches Modell eines Quadrupols bilden. Setzen wir nun in (16):

$$\nu_0 = \nu_{lk}, \qquad y_0^2 = \overline{(y^2)}_{kk}, \qquad \mathfrak{N} = \varphi_k^l N,$$

so erhalten wir die quantentheoretische Formel (8a).

Wir erwähnen noch, daß für die x^2-, y^2- und z^2-Matrix dem Satz (13) analoge Sätze bewiesen werden können. Es ist

$$\frac{2\pi^2 m}{h}\sum_l \nu_{lk}\,|(x^2)_{lk}|^2 = (x^2)_{kk} \quad \text{usf.} \tag{13a}$$

(13a) läßt sich auch leicht am Beispiel des linearen harmonischen Oszillators verifizieren.

Wir rechnen noch zum Schluß $(r^2)_{kk}$ für das Wasserstoffatom aus. Wir haben zu diesem Zweck nur eine Integration über den radikalen Teil der Schrödingerschen Eigenfunktionen auszuführen. Wenn der k-Zustand durch die Gesamtquantenzahl l und die azimutale Quantenzahl n charakterisiert ist, so wird

$$(r^2)_{kk} = \left(\frac{2}{l\,a_0}\right)^3 \frac{1}{2l}\,\frac{(l-n-1)!}{[(l+n)!]^3}\left(\frac{2}{l\,a_0}\right)^{2n}\int_0^\infty r^{2n+4}\,e^{-\frac{2r}{l\,a_0}}\left(L_{n+l}^{2n+1}\left(r,\frac{2}{l\,a_0}\right)\right)^2 dr,$$

---

[1]) Wobei

$$\overline{(y^2)}_{kk} = \frac{1}{g_k}\sum_\mu (y^2)_{k\mu,\,k\mu} = \frac{1}{3}\,(r^2)_{kk}$$

das über die verschiedenen Orientierungen des Atoms gemittelte $(y^2)_{kk}$ bedeutet.

[2]) E. Segrè, Cim. 8, 3, 1931, Nr. 2.

wobei $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$ den Radius des ersten Bohrschen Kreises bedeutet.

Durch Einführung der neuen Variablen $\varrho = r\frac{2}{l a_0}$ erhalten wir

$$(r^2)_{kk} = \frac{1}{2l}\frac{(l-n-1)!}{[(l+n)!]^3}\left(\frac{l a_0}{2}\right)^2 \int_0^\infty \varrho^{2n+4} e^{-\varrho}\left(L_{n+l}^{2n+1}(\varrho)\right)^2 d\varrho.$$

Die Auflösungsformel für dieses Integral hat Schrödinger[1]) gegeben. Man findet nach einiger Rechnung:

$$(r^2)_{kk} = \frac{l^2}{2}\{5l^2 + 1 - 3n(n+1)\} a_0^2.$$

Herrn Prof. A. Rubinowicz, der mich zu den vorstehenden Überlegungen veranlaßte, möchte ich für sein stetes Interesse und seine wertvollen Anregungen bei dieser Arbeit auch hier ergebenst danken.

Die Ausführung dieser Arbeit wurde mir durch ein staatliches Stipendium ermöglicht.

Nachtrag bei der Korrektur. Im vorstehenden habe ich in Gl. (9) und Gl. (15) die der negativen Dispersion entsprechenden Glieder nicht ausdrücklich berücksichtigt, was hier nachgetragen werden möge. In Gl. (9) ist $g_l A_k^l$ (das nur für $E_l > E_k$ gilt) im Falle $E_l < E_k$ mit Rücksicht auf $\nu_{lk} = -\nu_{kl}$ durch $-g_k A_l^k$ zu ersetzen. Infolgedessen wird (14) aufgespalten in:

$$\frac{1}{4}\frac{c^5 m}{\pi^4 e^2}\sum_{\substack{l \\ E_l > E_k}}\frac{g_l}{g_k}\frac{A_k^l}{\nu_{lk}^4} - \frac{1}{4}\frac{c^5 m}{\pi^4 e^2}\sum_{\substack{l \\ E_l < E_k}}\frac{A_l^k}{\nu_{kl}^4} = \frac{1}{3}(r^2)_{kk}.$$

In (15a) ist dann zu berücksichtigen, daß für $E_l < E_k$, φ_k^l durch

$$\varphi_k^l = -\frac{1}{4}\frac{c^5 m}{\pi^4 e^2}\frac{1}{(y^2)_{kk}\,\nu_{kl}^4} A_l^k$$

gegeben ist. Alle Ergebnisse der Arbeit, insbesondere die Diskussion in § 4 bleiben dadurch unberührt.

Lemberg, Institut f. theor. Phys. d. Techn. Hochschule, Dezember 1931.

---

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 437, 1926.

Bemerkung zu meiner Arbeit: Zur Frage der chemischen Bindung[1]).

Von **F. Hund** in Leipzig.

(Eingegangen am 13. Januar 1932.)

Auf S. 24ff. der genannten Arbeit wurde gezeigt, daß eine Valenzbindung $s - p^2 - s$ nur möglich ist, wenn die drei Atome nicht in einer Geraden liegen. Dies folgte qualitativ aus der dort gegebenen Auffassung der Valenz. Dafür, daß eine gewinkelte Molekel in der Tat tiefere Energie hat als eine gestreckte, also die Valenzbindung vor anderen Bindungen energetisch bevorzugt ist, müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein. Es reicht hin, daß die erste Näherung der Störungsrechnung noch brauchbar ist und die dabei auftretenden Resonanzintegrale wesentlich zur Energie beitragen. Dies sollte die auf S. 25 unten kurz angegebene Rechnung zeigen. Leider ist in ihr ein Rechenfehler unterlaufen; sie sei daher im folgenden berichtigt.

Die beiden Atome mit s-Valenzen seien gleich (das Dreieck ABC also gleichschenklig) und s- und p-Term genähert entartet. Für die vier Elektronen gibt es in der Molekel mit beliebigem Winkel ABC (2γ) die zwei Zustände

$$\varkappa\,\psi + \lambda\,(\varphi + \omega),$$
$$\mu\,\chi + \nu\,(\varphi - \omega),$$

wo ψ einen Knoten senkrecht zur Symmetrieebene von ABC, die nicht die Dreiecksebene ist, hat und χ in der Symmetrieebene. φ und ω sind die Eigenfunktionen der s-Terme. Die Terme mit Eigenfunktionen, die in der Ebene ABC einen Knoten haben, nehmen wir als höher liegend an. Die potentielle Energie für ψ und χ sei v, für φ und ω sei sie u bzw. w. Die Abhängigkeit der in der Störungsrechnung auftretenden Integrale von γ läßt sich auf Grund des Verhaltens der p-Eigenfunktionen bei Drehung leicht angeben. Wir setzen daher

$$\int \varphi\,\psi\,d\tau = S\cos\gamma, \qquad \int \varphi\,\chi\,d\tau = S\sin\gamma,$$

die „Coulombschen Glieder“:

$$\int v\,\varphi^2\,d\tau = -B,$$
$$\int u\,\psi^2\,d\tau = -D\cos^2\gamma - C\sin^2\gamma,$$
$$\int u\,\chi^2\,d\tau = -D\sin^2\gamma - C\cos^2\gamma$$

und die „Resonanzglieder“:

$$\int u\,\varphi\,\psi\,d\tau = -Q\cos\gamma, \qquad \int u\,\varphi\,\chi\,d\tau = -Q\sin\gamma,$$
$$\int v\,\varphi\,\psi\,d\tau = -R\cos\gamma, \qquad \int v\,\varphi\,\chi\,d\tau = -R\sin\gamma,$$

---

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **73**, 1, 1931.

worin bei geeigneter Normierung von ψ, χ, φ ω die Größen S, B, C, D, Q, R alle positiv sind. Für die gerade Eigenfunktion gibt die Störungsrechnung

$$W^{(1)} = -\frac{2\varkappa(D\cos^2\gamma + C\sin^2\gamma) + 2\lambda R\cos\gamma}{\varkappa + 2\lambda S\cos\gamma},$$
$$= -\frac{\lambda B + \varkappa Q\cos\gamma}{\lambda + \varkappa S\cos\gamma}.$$

Dabei sind Glieder, in denen die beiden s-Atome vorkommen, vernachlässigt. Unter Vernachlässigung von S erhalten wir:

$$W^{(1)} = -\frac{B}{2} - D\cos^2\gamma - C\sin^2\gamma \pm \sqrt{\left(\frac{B}{2} - D\cos^2\gamma - C\sin^2\gamma\right)^2 + 2RQ\cos^2\gamma}.$$

Für die ungerade Eigenfunktion erhalten wir entsprechend

$$W^{(1)} = -\frac{B}{2} - D\sin^2\gamma - C\cos^2\gamma \pm \sqrt{\left(\frac{B}{2} - D\sin^2\gamma - C\cos^2\gamma\right)^2 + 2RQ\sin^2\gamma}.$$

Ohne die Kernabstoßung wird also die Energie der Molekel

$$E = -2\Big[B + C + D \pm \sqrt{\left(\frac{B}{2} - D\cos^2\gamma - C\sin^2\gamma\right)^2 + 2RQ\cos^2\gamma}$$
$$\pm \sqrt{\left(\frac{B}{2} - D\sin^2\gamma - C\cos^2\gamma\right)^2 + 2RQ\sin^2\gamma}\Big].$$

Von diesen vier Termen interessiert uns der tiefste. Für $\gamma = \frac{\pi}{4}$ (rechtwinklige Molekel) werden die beiden Wurzeln gleich und E hat ein Extremum. Die Entwicklung in der Nachbarschaft von $\gamma = \frac{\pi}{4}$ zeigt, daß es ein Minimum ist, wenn

$$RQ + (C - D)(B - 2C) > 0$$

ist, also sicher dann, wenn die Resonanzglieder groß genug sind. Die Zufügung der Kernabstoßung rückt das Minimum von E nach größeren Winkeln γ. Damit es nicht bis $\gamma = \frac{\pi}{2}$ rückt, ist notwendig, daß die Resonanzglieder groß genug sind.

Slater[1]) gibt auf Grund der früher b) genannten Auffassung eine Rechnung des Falles $s - p^2 - s$. Die Rechnung läßt sich nur in der Nachbarschaft der rechtwinkligen Molekel genauer durchführen. Für die Energie ohne Kernabstoßung ergibt sich ebenfalls ein Minimum beim rechten Winkel.

[1]) J. C. Slater, Phys. Rev. **38**, 1109, 1931, insbesondere S. 1136.

Zur Frage der Permeabilität der Ferromagnetika bei Hochfrequenz.

Von **N. N. Malov** in Moskau.

(Eingegangen am 22. Dezember 1931.)

In der Zusammenfassung seiner Arbeit sagt Strutt folgendes[1]): „Innerhalb des erwähnten Frequenzgebietes (von 10^6 bis zu 10^7 Hertz) fanden wir im allgemeinen eine langsame Abnahme der Permeabilität mit zunehmender Frequenz. Irgendwelche Anomalien der Permeabilität bei Frequenzen in obigem Intervall traten nicht auf."

In der zweiten Arbeit schreibt Strutt[2]):

„Malov findet wieder, wie andere Mitarbeiter Arkadiews, eine Anomalie im Frequenzgang von μ bei Nickel"; und weiter: „Ich bin jetzt noch viel mehr als bei Publikation meiner erwähnten Arbeit geneigt, *alle* gemessenen Anomalien des Frequenzganges der Permeabilität von Eisen und Nickel zwischen 10^6 und 10^8 Hertz restlos *Meßfehlern* zuzuschreiben. Ich möchte diese Gelegenheit dazu benutzen, auf Arbeiten G. R. Waits[3]) hinzuweisen ... Auch auf die Arbeiten K. Kreielsheimers[4]) möchte ich hier hinweisen."

Ich möchte hierzu feststellen, daß ich *keine* Anomalie von μ bei Nickel gefunden habe. Aus der Tabelle 2 und Fig. 3 meiner Arbeit[5]) kann Strutt ersehen, daß die Permeabilität von Nickel linear mit zunehmender Frequenz abnimmt.

Bei einer Eisensorte habe ich aber eine kleine Anomalie gefunden (Tabelle 4, Fig. 5).

Ich möchte noch darauf hinweisen, daß Wait bei der Berechnung der Permeabilität die Wirkung der Wirbelströme vernachlässigt hat. Wenn man aber diese Wirkung berücksichtigt[6]), so findet man, daß die von Wait gemessene Permeabilität sich vom Werte 13 (bei $2{,}63 \cdot 10^6$ Hertz) bis zum Werte 32,5 (bei $3{,}58 \cdot 10^6$ Hertz) ändert, d. h. sie nimmt um 250% zu

---

[1]) M. J. O. Strutt, ZS. f. Phys. **68**, 632, 1931.
[2]) M. J. O Strutt, ebenda **72**, 557, 1931.
[3]) G. R. Wait, Phys. Rev. **29**, 566, 1927; **32**, 967, 1928.
[4]) K. Kreielsheimer, ZS. f. Phys. **55**, 753, 1929; **71**, 260, 1931.
[5]) N. N. Malov, ebenda **71**, 30, 1931.
[6]) Siehe W. Arkadiew, Fortschr. d. physik. Wissensch. (russisch) **8**, 194, 1928.

zu. Diese Vergrößerung der Permeabilität bei zunehmender Frequenz, die den Ergebnissen von Strutt, sowie auch meinen, widerspricht, muß man als eine Anomalie ansehen.

In beiden Arbeiten von Kreielsheimer sind keine Ergebnisse über den Frequenzgang der Permeabilität der Ferromagnetika gegeben.

Demnach scheint es mir ein wenig verfrüht, „*alle* gemessenen Anomalien restlos *Meßfehlern* zuzuschreiben". Wie früher, meine ich aber, daß „der Gang der Abhängigkeit (der Permeabilität) für einen Eisendraht, sowie auch die Veränderlichkeit der Permeabilität des Nickeldrahtes noch weiterer Untersuchung bedürfen".

Zum Schluß möchte ich noch einmal bemerken, daß die Erklärung des Unterschiedes der Absolutwerte der Permeabilität von zwei Mustern desselben Eisendrahtes, welche Strutt in seiner Arbeit gibt, mir, wie früher, nicht ganz genügend zu sein scheint, denn dieser Unterschied ist zu groß (etwa 50%).

Moskau, Magnetisches Laboratorium, den 17. Dezember 1931.

Über das Spektrum der Ultrastrahlung.

I. Die Messungen im Herbst 1928.

Von **E. Regener** in Stuttgart.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Januar 1932.)

Es wird über die Messung der Absorption der Ultrastrahlung im Bodensee bis 230 m Tiefe berichtet. Das dazu benutzte versenkbare Registrierelektrometer gibt bei feststehender photographischer Platte eine sehr gesteigerte Meßgenauigkeit. Der festgestellte durchdringendste Anteil der Ultrastrahlung ist von etwa 80 m Wassertiefe an wahrscheinlich homogen und hat dann, ohne Streustrahlung und für parallele Inzidenz gerechnet, einen Absorptionskoeffizienten von $1{,}9 \cdot 10^{-4}$/cm H_2O. Seine Wellenlänge entspricht wahrscheinlich der Zerstrahlung der Masse eines Heliumatoms.

1. Problemstellung. Die Frage nach der Natur und dem Entstehungsvorgang der Ultrastrahlung (Hesschen Strahlung) ist zurzeit noch wenig geklärt. Die vielseitigen experimentellen Bemühungen haben im wesentlichen nur gezeigt, daß wir einem recht verwickelten Erscheinungskomplex gegenüberstehen. Ohne Zweifel hätte es eine Vereinfachung des Problems der Ultrastrahlung bedeutet, wenn sich herausgestellt hätte, daß sie eine einheitliche Strahlung mit einem bestimmten Absorptionskoeffizienten ist. Im Sinne der wellenmäßigen Auffassung hätte man ihr dann eine bestimmte Wellenlänge zuschreiben können, und ihre Entstehung wäre durch einen einzigen für sie charakteristischen Elementarprozeß erklärt gewesen. Nach den Messungen von E. Steinke[1]) und R. A. Millikan u. G. H. Cameron[2]) ist die Ultrastrahlung aber aus mehreren Anteilen von stark voneinander verschiedener Durchdringungsfähigkeit zusammengesetzt. Danach ist es jedenfalls möglich, daß mehrere Entstehungsprozesse für die Ultrastrahlung in Frage kommen. Eine genaue Kenntnis der verschiedenen Komponenten ist bei dieser Sachlage aber die erste Vorbedingung für alle Spekulationen über die Entstehungsursache der Ultrastrahlung.

Seit 1928 beschäftige ich mich mit Messungen über die Zusammensetzung der Ultrastrahlung. Ich untersuche zu diesem Zwecke den Verlauf der Absorption der Strahlung im Bodensee. Bereits im Herbst 1928 konnte der Nachweis einer bisher nicht beobachteten ganz harten Komponente der Strahlung gebracht werden. In den Naturwissenschaften 1929[3]) habe

[1]) E. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 672, 1928; **58**, 183, 1929.
[2]) R. A. Millikan u. G. H. Cameron, Phys. Rev. **31**, 921, 1928.
[3]) E. Regener, Naturwissenschaften **17**, 183, 1929.

ich darüber vorläufig berichtet. Über diese und die anschließenden Messungen[1]) gebe ich im folgenden eine eingehende Darstellung.

Ich habe bei denselben zunächst das Ziel verfolgt, die gefundene durchdringendste Komponente möglichst genau festzustellen. Denn eine Analyse der Absorptionskurve der Ultrastrahlung, d. h. eine Zerlegung in die Anteile von verschiedener Durchdringungsfähigkeit und damit der Wellenlänge[2]) muß von der durchdringendsten Komponente ausgehen[3]). Da man zurzeit eine andere spektrale Zerlegungsmethode für die Ultrastrahlung nicht kennt, kann man nur so vorgehen, daß man durch zunehmende Absorberdicke alle weicheren Komponenten der Strahlung absorbiert und dann zusieht, ob sich der Verlauf der durchdringendsten Komponenten durch ein plausibles Absorptionsgesetz darstellen läßt. Die so gefundene härteste Komponente kann man dann von der Gesamtintensität abziehen, darauf die zweithärteste bestimmen usw.

Man kann ferner die Frage aufwerfen, ob es eine untere Grenze für die Wellenlänge elektromagnetischer Strahlen gibt und ob etwa bei der Ultrastrahlung diese Grenze erreicht wird[4]). Auch von dieser Seite aus richtet sich also das Interesse auf die durchdringendste Komponente der Ultrastrahlung.

2. *Prinzip der Meßmethode und Einzelheiten der Apparatur.* Da die Meßapparate im Bodensee bis zu 250 m Wassertiefe (Wasserdruck = 25 Atm.) versenkt werden und dort tagelang ganz selbsttätig registrieren sollten, kamen nur einfach konstruierte Apparate in Frage. Es wurde daher die altbekannte Methode der Entladung eines mit einer Ionisationskammer verbundenen Elektrometers zur Intensitätsmessung der Strahlung benutzt. Die Leistungsfähigkeit dieser Methode konnte durch Anwendung besonderer Konstruktionsprinzipien sehr gesteigert werden.

Fig. 1 zeigt in etwas schematisierter Darstellung die Hochdruck-Ionisationskammer mit dem aufgebauten Registrierelektrometer. Das Schutzrohr über dem Elektrometer trägt oben eine mit Gummi gedichtete Kappe, so daß nach deren Abnahme der Wechsel der photographischen Platten, das Aufladen des Elektrometers und das Aufziehen der Kontaktuhr erfolgen kann.

---

[1]) E. Regener, Naturwissenschaften **19**, 177, 1931; Nature, Febr. 14, 1931; Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **12**, 45, 1931.

[2]) An der wellenmäßigen Auffassung der Hessschen Strahlung halte ich hier und im folgenden fest.

[3]) Vgl. E. Steinke, l. c.

[4]) A. S. Eve, Phys. Rev. (2) **27**, 517, 1926; G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. 730, 1928.

Die Ionisationskammer bestand aus einer Stahlbombe von 33,5 Liter Inhalt (alter Anlaßtopf von einem Dieselmotor). Die Wandstärke betrug im zylindrischen Teil etwa 11 mm, im Boden und in den gekrümmten Teilen etwas mehr. Im Inneren war die Bombe elektrolytisch verzinkt. Der Deckel D trug die zentrale Elektrode A, die mit einem Bernsteinkonus B eingesetzt war, außerdem Einlaßventil, Manometer und ein Gefäß mit Natrium zur Trocknung. Die Abdichtung besorgte ein stark angepreßter, in einen breiten Falz eingelegter Gummiring. Er hat absolut dicht gehalten; noch nach vielen Monaten zeigte das Manometer bei gleicher Temperatur den gleichen Druck an. Die Füllung der Ionisationskammer war Kohlensäure aus Stahlflaschen, die längere Zeit gestanden hatte, damit etwa beigemischte Radium-Emanation sicher abgeklungen war[1]). Bei 14,2° C war der Druck 29,4 Atm., die Dichte 0,0688 g/cm³ [2]).

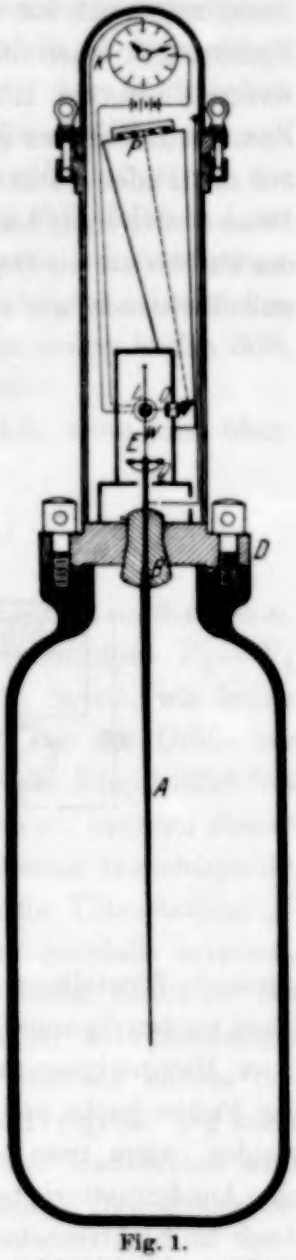


Fig. 1.
Aufbau des wasserdichten Registrierapparates.

Der Aufbau des Registrierelektrometers ist in Fig. 2 halbschematisch dargestellt. Das Einfadenelektrometer sitzt auf dem die Ionisationskammer abschließenden Bernsteinkonus. Es hat einen etwa 8 cm langen, 2 bis 3 μ dicken Wollastondraht W[3]), der nach dem Abätzen ausgeglüht war. Dadurch wird der Draht, der nach dem Ätzen immer Wellungen aufweist, vollkommen gerade gestreckt. Die Quarzschleife Q, an der der Draht unten befestigt ist, sitzt in einem Träger, der nach unten gedreht oder verschoben werden kann. Dadurch kann die Direktionskraft, mit der der Faden gespannt wird, und damit die Empfindlichkeit des Elektrometers passend eingestellt werden. Eine dem Faden gegenüber-

[1]) Die in Württemberg käufliche Eyacher Kohlensäure stammt aus einer natürlichen Gasquelle.

[2]) Berechnet nach den Tabellen von Plank-Kuprianoff. Berlin 1929.

[3]) Bei versilberten Quarzfäden löst sich wegen der Differenz der Ausdehnungskoeffizienten die Silberschicht in der Kälte leicht ab.

gestellte Gegenelektrode *G* sorgt dafür, daß die Bewegung des Fadens vollkommen in einer Ebene erfolgt. Die Gegenelektrode gibt ferner die Möglichkeit, die Eichkurve weitgehend geradlinig zu machen. Wie alle Fadenelektrometer zeigt auch das vorliegende die Tendenz, *ohne* Gegenelektrode bei hohen Spannungen nach dem Ende seines Meßbereichs zu unempfindlicher zu werden. In der Eichkurve erscheint dann der obere Teil nach der Spannungsachse zu gekrümmt. Die rücktreibende Kraft des Quarzbügels auf den Faden wächst nämlich bei großen Ausschlägen stärker als linear an. Diese Abweichung kann dadurch kompensiert werden, daß bei Annäherung des Fadens an die Gegenelektrode die elektrische Bildkraft zwischen Faden und Elektrode als zusätzliche ablenkende Kraft benutzt wird. Durch

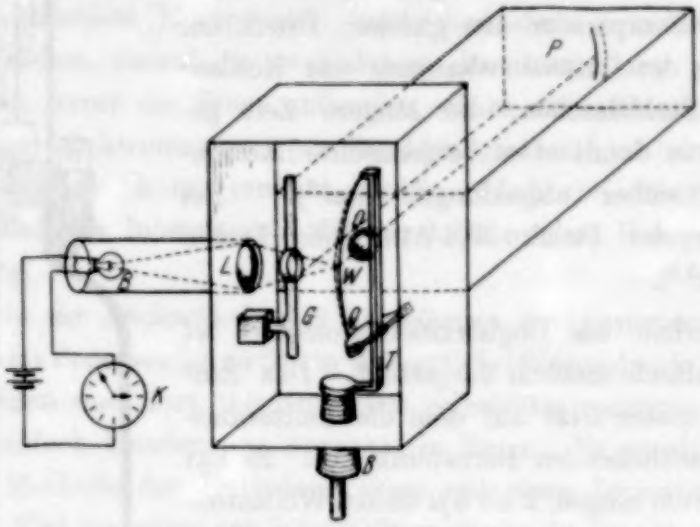


Fig. 2. Aufbau des Registrierelektrometers.

passende Einstellung gelingt es in der Tat, die Empfindlichkeitskurve über einen großen Spannungsbereich vollkommen „gerade zu biegen". Oberhalb einer Maximalspannung springt allerdings bei einem solchen Instrument der Faden leicht an die Gegenelektrode. Das läßt sich aber sicher vermeiden, wenn man zum Aufladen eine definierte Spannungsquelle, z. B. eine Anodenbatterie benutzt, nicht etwa eine Siegellackstange oder ähnliches. Auch im Elektrometergehäuse war für Trocknung durch Natrium gesorgt.

Die Registrierung des zeitlichen Abfalls des mit der Ionisationskammer verbundenen Elektrometers geschieht auf folgende Weise: Mit Hilfe eines kleinen aplanatischen Kondensors *L* wird der Faden einer kleinen, von einer Taschenbatterie gespeisten Glühbirne *B* in der Fadenebene abgebildet. Die Gegenelektrode ist zu diesem Zwecke in der Mitte ringförmig durchbrochen. Senkrecht zu der Beleuchtungsvorrichtung ist ein Objektiv *O*

angeordnet, das den Faden auf der photographischen Platte P abbildet, und zwar hell auf dunklem Grunde[1]). Wird nun durch eine Kontaktuhr K jede Stunde die Beleuchtung für ein paar Sekunden eingeschaltet, so werden auf der Platte die stündlichen Stellungen des Elektrometerfadens fixiert und man erhält nach der Ausmessung und der gleichfalls photographisch ausgeführten Eichung direkt den für die Ionisation charakteristischen Voltabfall/Stunde. Damit die Länge der Platte P für die Messung voll ausgenutzt werden kann, ist das Objektiv so angeordnet, daß nur der Spannungsbereich des Elektrometers von etwa 300 bis 600 Volt[2]) auf der Platte erscheint und nicht der niedrige Bereich, in dem noch kein Sättigungsstrom herrscht. Die Kontaktuhr läuft 8 Tage. Auch bei der schwächsten Ionisation kann dadurch, daß man den Apparat lange genug laufen läßt, der ganze Meßbereich auf der Platte ausgenutzt werden.

Der Vorteil dieser Registriermethode wird deutlich, wenn man überlegt, daß bei der Messung des Ionisationsstroms

$$i = \frac{dq}{dt} = C \cdot \frac{dV}{dt} = C\frac{(V_2 - V_1)}{t}$$

die Zeit t *immer* mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden kann. Es kommt also nur darauf an, die Differenz der Spannungen $V_2 - V_1$ genau zu messen. Diese Genauigkeit ist abhängig 1. davon, wie genau V_2 und V_1 selbst gemessen werden können und 2. von der Größe der Differenz $V_2 - V_1$. Es kommt also nicht nur auf die Empfindlichkeit des zur Messung von $V_2 - V_1$ benutzten Elektrometers an, sondern ebenso auf den ausnutzbaren Meßbereich desselben. Unter diesem Gesichtspunkt erscheinen die bisher konstruierten Elektrometer für die Ultrastrahlungsapparate, soweit sie nach der Methode des Spannungsabfalls arbeiten, mangelhaft durchgearbeitet[3]). Und zwar liegt der Fehler meist an der gebrauchten Optik, die vom Typus der gewöhnlichen achromatischen Mikroskopobjektive ist. Diese Objektive geben nur über ein kleines Gesichtsfeld eine scharfe Abbildung. Durch starke Okularvergrößerung kann zwar die Voltempfindlichkeit heraufgesetzt werden, der Meßbereich wird aber dadurch kleiner und ist durch die meist hundertteilige Okularskale be-

[1]) Der die Abbildung vermittelnde Strahlengang ist in Wirklichkeit durch ein rechtwinkliges Prisma um 90° nach oben geknickt, weil die ganze Anordnung räumlich zusammengedrängt werden mußte; vgl. Fig. 1, in welcher man das Elektrometer in Richtung auf die Gegenelektrode zu sieht.

[2]) Nur bei dem ersten, 1928 gebrauchten Elektrometersystem. Später wurde der Meßbereich niedriger gelegt (vgl. S. 448).

[3]) Dies gilt nicht für die Apparate, die mit Kompensation arbeiten. Bei diesen wird der Meßbereich durch die Kompensation groß gemacht.

grenzt. Auch bei photographischer Registrierung wird nicht viel gewonnen, wenn die Abbildung durch das Okular erfolgt. Will man Schärfe und großes Gesichtsfeld gleichzeitig haben, so muß man ein Objektiv von anastigmatischem Typus nehmen, das im Bildraum ein ausgedehntes ebenes Feld von gleichmäßiger Schärfe (natürlich ohne Okular) gibt. Bei dem vorliegenden Apparat wurde ein Mikrosummar von Leitz mit 42 mm Brennweite benutzt, das bei etwa zehnfacher Vergrößerung über eine 88 mm lange photographische Platte ein tadellos scharfes Bild des Elektrometerfadens gab. Dieses Bild konnte mit einem Meßmikroskop sehr genau ausgemessen und dadurch die Genauigkeit der Einzelablesung weitgehend gesteigert werden. Die 88 mm lange Platte gab andererseits einen großen Meßbereich, der voll ausgenutzt werden kann, da die niedrigen Spannungen, bei denen nicht Sättigung herrscht, außerhalb der Platte fallen[1]). Natürlich erscheint der Faden nur dann über die ganze Platte scharf, wenn er sich selbst in einer Ebene parallel zur Plattenebene bewegt. Durch Verschiebung der obenerwähnten Gegenelektrode läßt sich dies aber immer erreichen.

Das Bild des Elektrometerfadens erscheint bei zehnfacher Vergrößerung etwa 0,07 mm breit. Die Einstellung auf die Mitte der Schwärzung läßt sich mit einem Zeissschen Meßmikroskop bis auf einige tausendstel Millimeter reproduzieren. In Volt ausgedrückt liegt die Ablesegenauigkeit bei etwa 0,02 Volt. Das ist auch etwa die Genauigkeit des zur Eichung benutzten Kompensationsapparats. Bei einer Ablesegenauigkeit der Einzelspannung von 0,02 Volt kann die Spannungsdifferenz von 200 Volt also auf 0,1 $^0/_{00}$ angegeben werden. Liegen noch mehr Werte dazwischen auf der Platte, so kann die Genauigkeit durch Mittelwertsbildung noch weiter erhöht werden.

Die Fig. 3 und 4 geben zwei bei den Bodenseemessungen erhaltene Platten in natürlicher Größe wieder, Fig. 3 eine aus 47,8 m Wassertiefe vom 28. Februar bis 2. März 1930, entsprechend einem Abfall von 2,97 Volt/Stunde, Fig. 4 eine aus 167,8 m Tiefe vom 19. bis 22. Februar 1930, entsprechend 1,04 Volt/Stunde[2]). Der weiße Strich, der beide Platten in der Mitte durchzieht ist der Schatten eines Stahlstabes, der vor der Kassette angebracht ist und dazu dient, eine Bezugslinie für die Abstandsmessung

[1]) Das Einfadenelektrometer erweist sich deswegen als zweckmäßiger als das Zweifadenelektrometer, bei dem die Unterdrückung des Nullpunktes nicht möglich ist.

[2]) Bei den weiter auseinander liegenden Strichen rechts und links auf den Platten wurde der Apparat versenkt bzw. heraufgezogen, der Strichabstand entspricht also der größeren Ionisation in geringerer Tiefe. Auch sind diese Striche wegen der auftretenden Bewegung unscharf.

der Fadenbilder zu geben. Die Schwärzung auf dem übrigen Teil der Platte rührt von der diffus beleuchteten Gehäusewand des Elektrometers her. Die Ausmessung der Platten erfolgt längs des klar gebliebenen Randes des Schattenbildes. Die mit Pfeilen bezeichneten Marken entstehen durch Einkerbungen am Rande des Stahlstabes und dienen als Bezugsmarken

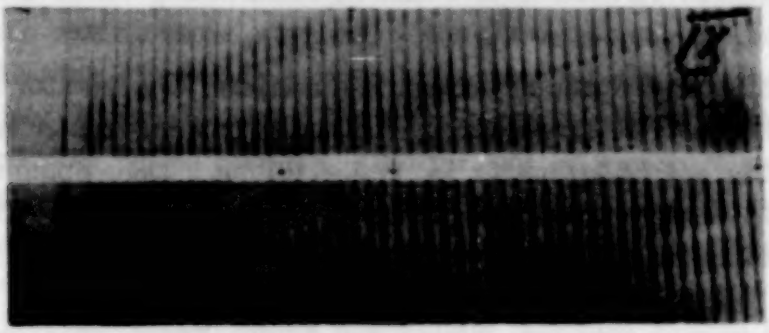


Fig. 3. Registrierplatte aus 47,8 m Wassertiefe (Originalgröße).

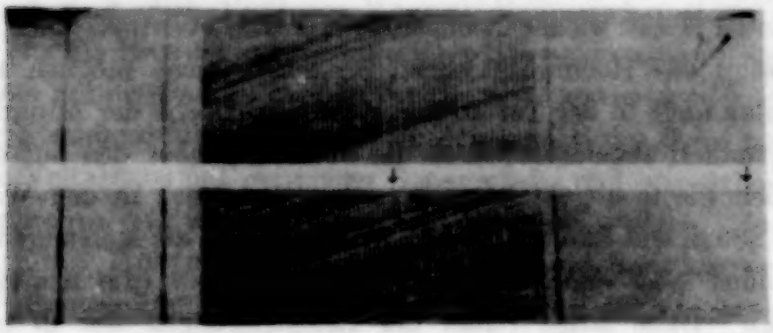


Fig. 4. Registrierplatte aus 167,8 m Wassertiefe (Originalgröße).

für die Ausmessung und Eichung. In den Naturwissenschaften 1929 (l. c.) sind Ausschnitte aus vier Platten vom Herbst 1928 aus verschiedenen Tiefen in etwa vierfacher Vergrößerung wiedergegeben[1]).

Die Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Empfindlichkeit des Elektrometers ergab, daß die Eichkurve kleine Parallelverschiebungen mit der Temperatur erfuhr, die aber unregelmäßig verliefen. Herr W. Kramer, der mit dem gleichen Apparat später am Alpsee arbeitete, fand als Ursache dafür kleine Verschiebungen, die der das Elektrometer tragende Bernstein infolge der Änderung des (hohen) Druckes der

[1]) Mit größer werdendem Ausschlag geht die Mitte des Elektrometerfadens etwas in die Höhe. An Fig. 3 und 4 ist dies an den Ungleichmäßigkeiten des Elektrometerfadens zu sehen, die schräg über die Platte laufen.

Kohlensäure durch die Temperatur erfuhr, Verschiebungen, die irreversibel waren und den Bernstein allmählich in der Größenordnung eines Millimeters herausdrückten. Da die Eichkurve aber sehr nahe linear verläuft, sind diese Verschiebungen für die Bildung der Spannungsdifferenzen ohne Einfluß. Bei den Messungen im Bodensee sind zudem von etwa 40 m Wassertiefe abwärts in verschiedenen Tiefen nur noch wenige Grad Temperaturunterschied.

Die Kapazität wurde mit einem Harmsschen Kondensator bestimmt. Sie war bei den Messungen im Herbst 1928 18,3 cm, später nach einer Veränderung am Elektrometer = 17,6 $\pm$ 0,1 cm. Dem Spannungsabfall von 1 Volt/Stunde entspricht demnach die Bildung von 1,016 bzw. 0,975 Ionenpaaren/cm^3 sec in Kohlensäure bei dem benutzten Druck von 29,4 Atm. bei 14,20° C.

Es wurde kein Wert darauf gelegt, die Kapazität zwecks Steigerung der Empfindlichkeit besonders herabzudrücken. Der Apparat sollte ja im Bodensee versenkt werden, dann sich selbst überlassen bleiben und am nächsten Tage wieder hochgeholt werden, eventuell nach mehreren Tagen, wenn das Hochholen wegen Seeganges nicht möglich sein sollte. So war denn auch in der Tat an der Wasseroberfläche der Apparat in etwa 6 bis 7 Stunden abgelaufen, d. h. die Spannung über den auf der photographischen Platte abgebildeten Bereich abgefallen. In den Wassertiefen von etwa 200 m trat dies erst in 6 Tagen ein, so daß die Messungen in großen Tiefen immer über mehrere Tage erstreckt wurden (die Kontaktuhr lief ja 8 Tage). Diese lange Dauer der Registrierungen war in mehrfacher Hinsicht von Vorteil für die erreichte Genauigkeit. Denn bei der elektrometrischen Messung so schwacher Ströme wie der vorliegenden bilden die Nachwirkungserscheinungen in dem zur Isolation benutzten Bernstein eine Fehlerquelle, die sonst schwer zu beseitigen ist. Wenn das Elektrometer frisch aufgeladen wird, kriecht die Ladung zum Teil *in* das Dielektrikum herein, zum Teil wird sie zur Ausbildung einer Polarisationsschicht in der Oberfläche verbraucht. Für den letzteren Effekt muß man nach E. Leiste[1]) mit einer Zeitdauer von etwa einer bis mehreren Stunden rechnen. In der Tat zeigten die ersten beiden Stunden bei den Registrierungen im Bodensee fast immer Anomalien und wurden natürlich für die Auswertung fort-

[1]) E. Leiste, ZS. f. Phys. **62**, 646, 1930. Leiste hat die Abhängigkeit der Oberflächeneffekte von der Feuchtigkeit untersucht. Bei der Feuchtigkeit 0 (Natriumtrocknung, wie bei den Bodenseeapparaten immer angewandt) sind die Oberflächeneffekte an der Grenze der Beobachtbarkeit. Vgl. auch W. Gnann, ZS. f. Phys. **66**, 436, 1930.

gelassen. Dafür können aber die späteren Werte als unbeeinflußt von Nachwirkungserscheinungen der Isolation gelten. Sorgfältigste Reinigung der Bernsteinoberflächen ist natürlich notwendig; die Angaben von E. Leiste[1]) waren für diesen Punkt von großem Nutzen.

Da das Ziel der vorliegenden Messungen die Feststellung der Absorptionskurve der Ultrastrahlung war, kam es nicht darauf an, eventuell vorhandene natürliche Schwankungen der Ultrastrahlung möglichst genau in der Messung herauszubekommen. Es war im Gegenteil erwünscht, die einzelnen Meßpunkte der Absorptionskurve möglichst unabhängig von den Schwankungen zu erhalten. Hierfür war es wiederum zweckmäßig, daß die Registrierungen über mehrere Tage gingen, so daß schon automatisch Mittelwerte erhalten wurden. Wenn allerdings die Ultrastrahlung Schwankungen von längerer Periode zeigen sollte, so müßten sich diese durch das Herausfallen der zeitlich länger auseinander liegenden Punkte in der Absorptionskurve zeigen. Die vorliegenden Meßreihen sprachen nicht für das Vorhandensein langperiodischer Schwankungen, doch kann mit Sicherheit darüber erst nach dem Vorliegen längerer Meßperioden etwas ausgesagt werden. Für die Registrierung kurzzeitiger Schwankungen in der Größenordnung von Stunden war die Apparatur also nicht konstruiert. Die Stundenwerte der Strahlungsintensität ergaben sich gemäß des dabei abgelesenen geringeren Voltabfalls mit geringerer Genauigkeit, und was dabei nebenbei herausgekommen ist, wird weiter unten diskutiert werden. In Übereinstimmung mit G. Hoffmann[2]) halte ich für die Feststellung kurzperiodischer (täglicher) Schwankungen Kompensationsmethoden für günstiger.

3. Die Registrierungen im Bodensee. Fig. 5 zeigt, durch ein Kreuz markiert, die Stelle des Bodensees, an der die Versenkung der Registrierapparate stattfand. Der See hat dort in einer Ausdehnung von 4 bis 5 km Länge und $1^1/_2$ km Breite bei mittlerem Wasserstand eine Tiefe von 250 bis 251 m. Dieser fast ebene Seeboden, der sogenannte „tiefe Schweb" wird in der Längsrichtung des Sees nur ganz allmählich höher; in der Querrichtung bilden steilere Anstiege die Begrenzung (die Immenstaader und die Utwiler Halde). Die Ufer sind in der Querrichtung des Sees etwa je 5 km entfernt, die Rheinmündung liegt etwa 25 km nach Osten. Durch Anpeilung von Landmarken gelang es, bei den verschiedenen Meßreihen immer an der gleichen Stelle des Sees zu bleiben. Eine Abweichung von ein paar hundert Metern spielte keine Rolle, da die Wassertiefe auf dem ganzen tiefen Schweb auf etwa 1 m konstant ist.

[1]) E. Leiste, l. c.
[2]) G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **69**, 703, 1931.

Die Versenkung der Registrierbombe geschah zuerst mit Hilfe eines Ruderbootes, in dem ein unten offener Kasten eingebaut war. Über dem Kasten befand sich eine Winde, mit welcher die Bombe versenkt und hochgeholt werden konnte. Die hierdurch beeinträchtigte Stabilität des Bootes war durch vier seitlich angebrachte leere Benzinfässer vergrößert worden. Die nach dieser Methode erhaltenen Registrierungen erwiesen sich als wenig brauchbar, da die Bewegungen des Bootes im Wellengang sich auf das am Drahtseil hängende Elektrometer im Registrierapparat übertrugen und die Bilder des Elektrometerfadens auf der photographischen Platte unscharf machten. Dieser Übelstand wurde durch die in Fig. 6 skizzierte Anordnung beseitigt, bei der der Apparat an einem Schwimmer S hing. Der Schwimmer war auf einen äußeren Überdruck von 25 Atm. druckfest

Fig. 5.
+ Versenkstelle im Bodensee.

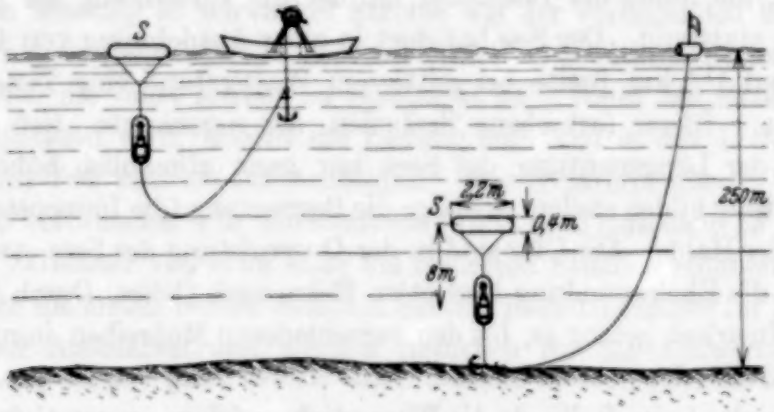


Fig. 6. Die „schwebende" Verankerung des Apparates.

gebaut, Gewicht und Volumen derart bemessen, daß ein Auftrieb von 35 bis 40 kg übrigblieb, wenn der Registrierapparat im Wasser am Schwimmer

hing (Fig. 6 links). Wurde dann ein schwerer Anker unten an den Apparat gehängt, so zog derselbe Apparat und Schwimmer nach unten und der Apparat schwebte in einer Tiefe, die durch die Länge des Seiles zwischen Apparat und Anker eingestellt werden konnte (Fig. 6 rechts). Die Tiefe selbst ergab sich aus der Differenz zwischen der mit einem Lot gemessenen Wassertiefe und der Länge des Seiles zwischen Apparat und Anker, und zwar auf einige Dezimeter genau. Das zum Anker führende Drahtseil wurde an einer leichten Boje befestigt, deren Bewegungen auf den schweren Anker nichts ausmachen konnten. Zum Hochholen des Apparats wurde das Seil von der Boje wieder auf die Winde des Ruderbootes genommen, der Anker hochgewunden, wobei dann der den Apparat tragende Schwimmer wieder an die Oberfläche kam. Der Apparat wurde dann vom Schwimmer los- und an dem Seil der Winde festgemacht, so daß er ohne umzukippen in senkrechter Stellung durch den Kasten im Boot hochgenommen werden konnte. Nach Abnehmen der oberen Kappe konnte dann das Wechseln der Platten, das Aufladen des Elektrometers mit einer Anodenbatterie sowie das Aufziehen der Uhr bequem erfolgen.

Die Wellenbewegung der Oberfläche reicht nur in ganz geringe Tiefen hinab. Wasserströmungen sind im tiefen Schweb, von den Oberflächenschichten abgesehen, sicher sehr gering, der Rheinzufluß macht sich nach E. Kleinschmidt nur selten bis zum tiefen Schweb bemerkbar[1]). Der Apparat schwebte also im Wasser in vollkommener Ruhe, was sich an der absoluten Schärfe der nach der Schwebemethode erhaltenen Bilder des Elektrometerfadens zeigte.

Die Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der vom 18. Oktober bis 9. November 1928 erhaltenen Registrierungen. Bei den Registrierungen Nr. 1 bis 7 hing die Ionisationsbombe am Ruderboot, dessen Bewegungen, wie erwähnt, die Schärfe der auf der photographischen Platte erhaltenen Bilder des Elektrometerfadens beeinträchtigten. Bei ruhigem Wetter war diese Beeinträchtigung indessen gering, so daß die Platten Nr. 1, 3 und 7 noch sehr gut auszuwerten waren. Bei anderen (Nr. 2 und 4) war das Wetter stundenweise ruhig geblieben. Bei der graphischen Aufzeichnung des Spannungsabfalls mit der Zeit konnte dann aus den einzelnen Gruppen der scharfen Fadenbilder die Neigung der Spannungs-Zeitkurve zunächst mit geringerer Genauigkeit festgelegt werden. Durch Abzählung der zwischenliegenden Stunden gelang es dann, die einzelnen Gruppen auf eine

[1]) Aus Temperaturmessungen geschlossen: E. Kleinschmidt, Beiträge zur Limnologie des Bodensees. Schriften d. Vereins für Geschichte des Bodensees, Heft 49, 1921.

Tabelle 1. Zusammenstellung der Registrierungen vom Herbst 1928.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
						Ionisationswerte in V/Std.		
Nr.	Tiefe im Wasser m	Registrierdauer	Registrierintervall Std.	Zur Auswertung benutztes Spannungsintervall	Schärfe der Fadenbilder	Gruppenweise Mittelbildung	Mittel nach kleinsten Quadraten	Mittel aus 7 und 8
		a) Mit am Boot hängender Ionisationsbombe.						
1	10,5	Vom 18. X. 12h 30′ bis 19. X. 16h	1/2	Von 580,45V bis 440,77V	12Std. scharf nachher verwackelt	12,18	—	12,18
2	40,9	Vom 19. X. 17h bis 20. X. 16h 30′	1/2	Von 583,97V bis 521,25V	gruppenweise scharf	3,22	—	3,22
3	4,9	Vom 20. X. 17h bis 21. X. 11h	1/2	Von 597,26V bis 316,22V	1/2 d. Striche scharf	18,17	—	18,17
4	26,9	Vom 21. X. 11h 30′ bis 22. X. 16h 30′	1/2	Von 586,28V bis 449,78V	teilweise scharf	5,2	—	5,2
5	60,9	Vom 22. X. 17h bis 23. X. 17h	1/2	—	ganz unscharf	nicht auswertbar		
6	~ 100	Vom 23. X. 17h 30′ bis 25. X. 5h 30′	1	—	ein paar Striche scharf			
7	~ 0,2	Vom 25. X. 17h bis 26. X. 14h 30′	1/2	Von 561,67V bis 292,21V	1/2 sch. 1/2 verwack. aber auswertbar	36,1	—	36,1
		b) Ionisationsbombe im Wasser schwebend verankert.						
8	etwa 70	Vom 26. X. 17h 30′ bis 27. X. 12h	1	—		nicht ausgewertet, da Tiefe unbestimmt		
9	153,5	Vom 27. X. 12h bis 29. X. 15h	1	Von 581,58V bis 533,54V		1,000	0,999	1,000
10*	186,3	Vom 29. X. 16h bis 31. X. 16h	1	Von 578,41V bis 539,33V		0,886	0,884	0,885
11	105,2	Vom 31. X. 17h bis 2. XI. 16h	1	Von 565,92V bis 509,76V	alle gut scharf	1,306	1,306	1,306
12	32,4	Vom 2. XI. 17h bis 3. XI. 15h	1	Von 587,44V bis 496,79V		4,332	4,336	4,334
13	78,6	Vom 3. XI. 16h bis 5. XI. 15h	1	Von 586,46V bis 510,30V		1,651	1,655	1,653
14	173,6	Vom 5. XI. 16h bis 7. XI. 15h	1	Von 591,95V bis 550,16V		0,927	0,924	0,926
15	230,8	Vom 7. XI. 16h bis 9. XI. 17h	1	Von 582,61V bis 545,18V		0,831	0,828	0,830
15a	0	Vom 9. XI. 17h bis 19h	1	Von 532,81V bis 452,60V	auswertbar	—	—	40,1

* Bei Platte 10 (186,3 m) hing die Ionisationsbombe 80 m unter dem Schwimmer *S* (Fig. 6), bei den übrigen Platten 8—15 betrug diese Entfernung 8 m.

Gerade zu legen, deren Neigung dann den Voltabfall/Stunde mit gesteigerter Genauigkeit gab. Fig. 7 zeigt dies für Platte 2 in 40,9 m Wassertiefe.

Die Registrierungen Nr. 8 bis 15 wurden mit der in Fig. 6 skizzierten schwebenden Verankerung erhalten. Sie erstrecken sich jeweils über 2 Tage, d. h. über mehr als 40 Stunden. Die mindestens 40 stündlichen Einzelwerte der Spannung sollten, nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgewertet, den Voltabfall/Stunde mit einer Genauigkeit geben, die weit unter 0,01 Volt liegt. Diese Genauigkeit wurde nicht ganz erreicht, einerseits wegen der unvermeidlichen statistischen und anderen Schwankungen, andererseits wegen eines leichten systematischen Ganges, den die Beobachtungen in größeren Tiefen zeigten. Dies ist aus Fig. 8 ersichtlich, in der die stündlichen Differenzen der Spannungen für die Tiefen 32,4, 78,6, 105,2, 153,0 und 230,8 m (Platte 12, 13, 11, 9 und 15) dargestellt sind. Bei allen Registrierungen (mit Ausnahme der obersten in 32,4 m) sieht man ein leichtes Ansteigen der stündlichen Werte im Laufe der zweitägigen Registrierdauer. Für zwei andere Registrierungen, für Platte 14 in 173,6 m und Platte 10 in 186,3 m, ist dies in Fig. 9 und 10 noch deutlicher zu sehen. Die oberste Kurve in beiden Abbildungen zeigt wieder die stündlichen Differenzen am Elektrometer. Die Werte der mittleren Kurven sind so gewonnen, daß aus den Differenzen der ersten und dritten sowie der zweiten und vierten Elektrometerstellung nochmals das Mittel genommen wurde; dabei kommen langperiodige Variationen besser zum Ausdruck[1]). Die untersten Kurven zeigen schließlich die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Mittelwerte für aufeinanderfolgende 6 bzw. 10 Stunden. Der schwache Anstieg von etwa 0,1 Volt ist in beiden Fällen erkennbar. Die Ursache dieses Ansteigens ist noch nicht ganz aufgeklärt. Der Anstieg hängt

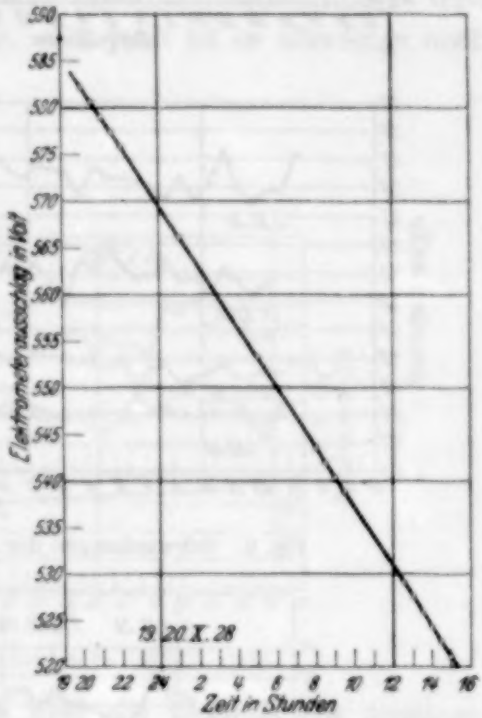


Fig. 7. Graphische Auswertung.

[1]) Der erste Wert auf der oberen Kurve in Fig. 10 zeigt durch seine Größe, daß die Isolation noch nicht im elektrischen Gleichgewicht war; bei Berechnung der unteren Kurven ist er natürlich außer acht gelassen.

jedenfalls nicht mit der durch die Ultrastrahlung in der Druckkammer erzeugten Ionisation, sondern mit der Restionisation zusammen, und zwar mit dem Teil der Restionisation, der in dem auf die Druckkammer aufgesetzten Elektrometer sitzt. Denn in geringen Wassertiefen, in denen die

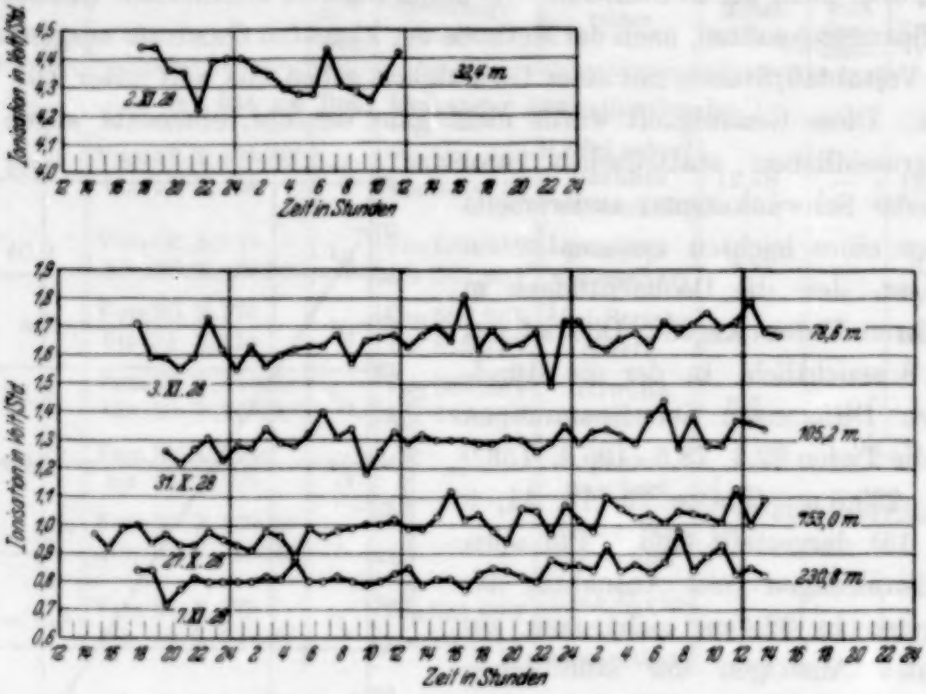


Fig. 8. Schwankungen der Ionisation in verschiedenen Tiefen.

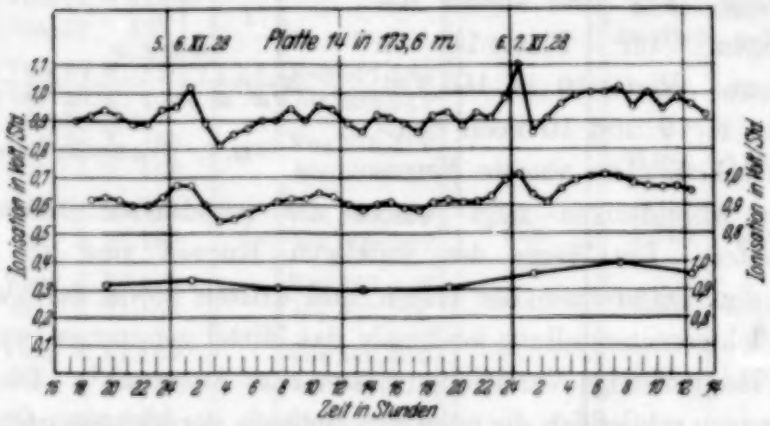


Fig. 9. Zeitlicher Gang der Ionisation in 173,6 m Tiefe.

Ionisation durch die Ultrastrahlung noch wesentlich größer als die Restionisation ist, verschwindet der Anstiegseffekt (vgl. auch die oberste Kurve in 32,4 m Tiefe in Fig. 8). Deutlich wird er erst in den Tiefen über 100 m, wo die Restionisation schon größer als die Ionisation durch die Ultrastrahlung wird (vgl. die Kurven Fig. 8). Wenn der Apparat aus großer

Tiefe hochgeholt wird, wird die Kappe über dem Elektrometer zwecks Plattenwechsel, Aufziehen der Uhr und Aufladen des Elektrometers für einige Minuten geöffnet. Kommt dann der Apparat auf gleiche Tiefe, so zeigt er wieder den ursprünglichen Wert des Voltabfall/Stunde. Man kann daher vermuten, daß der Anstiegseffekt durch Ansammlung von Emanation hervorgerufen ist, die der gleichen Ursache entspringt wie die Restionisation, nämlich radicaktiven Verunreinigungen der zum Bau der Schutzkappe, des Elektrometergehäuses usw. verwendeten Materialien. Beim Öffnen des Apparates entweicht dann diese Emanation und es tritt reine Luft vom See in den Apparat ein. Bis jetzt ist es allerdings noch

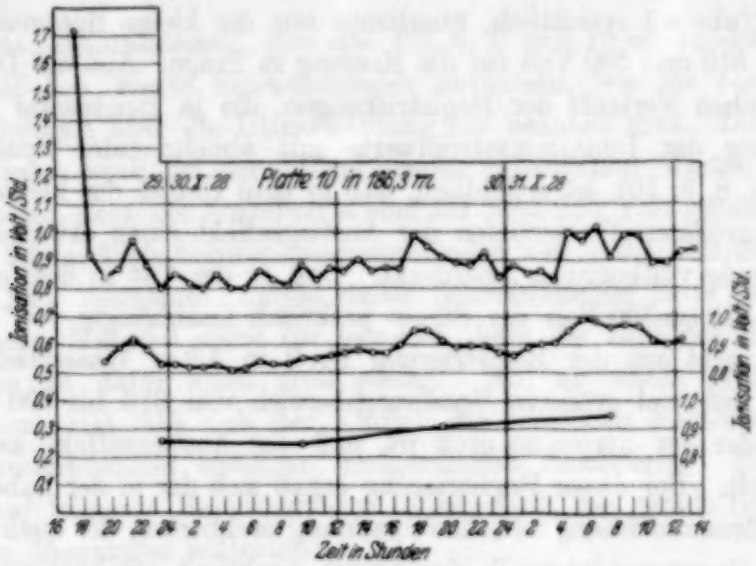


Fig. 10. Zeitlicher Gang der Ionisation in 186,3 m Tiefe.

nicht möglich gewesen, diese Annahme über die Ursache des Anstiegseffekts sicherzustellen. Da es sich um einen Effekt von einigen Hundertsteln Volt handelt, der in einigen Tagen auftritt, sind leider die diesbezüglichen Versuche recht langwierig.

Die Registrierungen Nr. 9, 10, 11 und 13 bis 15 für die Tiefen von 80 bis 230 m erstrecken sich alle über je 2 Tage. Der Anstiegseffekt war also für alle Tiefen gleich groß. Außerdem fällt er zum großen Teil, da er in der Restionisation liegt, heraus, wenn zur Berechnung der Ultrastrahlungsintensität die Restionisation abgezogen wird. Es wurde daher davon abgesehen, den Anstiegseffekt bei der Berechnung der Mittelwerte der Strahlungsintensitäten in verschiedenen Tiefen noch weiter korrekturmäßig zu berücksichtigen.

In Spalte 5 der Tabelle 1 (S. 444) sind die Mittelwerte angegeben, wie sie sich durch gruppenweise Mittelwertsbildung nach Art der unteren Kurven

in Fig. 9 und 10 ergaben, Spalte 6 enthält die Mittelwerte, die sich ergaben, wenn die Registrierungen von 40 bis 46 Stunden ohne Unterteilung nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurden. Spalte 7 enthält das Mittel aus beiden Berechnungsarten, das den weiteren Berechnungen zugrunde gelegt wird. Wegen des erwähnten Anstiegseffekts kann die dritte Stelle hinter dem Komma keinen Anspruch auf Genauigkeit machen. Bei den Registrierungen mit am Boot hängender Ionisationsbombe sind weniger Stellen entsprechend der verringerten Genauigkeit angegeben.

Ein etwaiger Mangel an Sättigungsstrom spielt bei den Messungen gar keine Rolle. Bei den Registrierungen unter 50 m Wassertiefe kam, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, überhaupt nur der kleine Spannungsbereich zwischen 510 und 590 Volt für die Messung in Frage. Aus der Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Registrierungen, die ja gleichzeitig auch eine Darstellung der Ionisationsstromwerte mit abnehmender Spannung ist (siehe Fig. 8, 9, 10), ist ersichtlich, daß in dem Gebiet der kleinen Stromwerte in größeren Wassertiefen der Anstiegseffekt einen etwaigen Mangel an Sättigung vollkommen überdeckt. Daß in der Tat in dem engen Gebiet von 510 bis 590 Volt der Strom praktisch unabhängig von der Spannung ist, geht aus der Registrierung Nr. 3 in 4,9 m Wassertiefe hervor, die über den viel größeren Spannungsbereich von 316 bis 590 Volt geht und bei der der Strom so groß ist, daß der Anstiegseffekt keine Rolle mehr spielt. Bei dieser Registrierung ergab sich der in der Tabelle 2 dargestellte Zusammenhang zwischen Spannung und Strom, der auch in diesem größeren Spannungsintervall den Strom praktisch unabhängig von der Spannung zeigt.

Tabelle 2.

Spannungsbereich	Strom
580—516 Volt	18,15 Volt/Stunde
507—444 „	18,05 „
444—371 „	18,24 „
371—307 „	18,14 „

Ein Abnehmen des Stromes mit der Spannung zeigte sich erst bei niedrigen Spannungen. So zeigte eine Messung mit einem anderen Elektrometersystem in 19,7 m Wassertiefe im Jahre 1930 bei einer mittleren Spannung von

230 Volt den Strom 7,81 Volt/Stunde
200 „ „ „ 7,51 „
170 „ „ „ 7,46 „

also eine leichte Abnahme des Stromes mit der Spannung. Bei den Messungen im Herbst 1928 erübrigte sich aber wegen der höheren benutzten Spannung eine Korrektur wegen Mangels an Sättigung.

Bezüglich der angegebenen Wassertiefen ist noch zu bemerken, daß sie für die Mitte der 70 cm hohen Ionisationsbombe gelten. Für die geringeren Wassertiefen kommt hierdurch eine Unbestimmtheit in die Tiefenangabe herein, die aber hier keine Rolle spielt, da der Verlauf der Ionisation in geringen Wassertiefen hier nur nebensächliche Bedeutung hat[1]). Bei der Registrierung Nr. 7 tauchte die Ionisationsbombe etwa zu $^1/_3$ in das Wasser ein, bei der Registrierung Nr. 15a berührte sie gerade die Wasseroberfläche.

4. Die Schwankungen. Aus den Fig. 8, 9 und 10 ist zu ersehen, daß die stündlichen Werte Schwankungen aufweisen, wie sie von anderen Untersuchungen über die Ultrastrahlung her bekannt sind. Die Schwankungen liegen auch bei den aufgetragenen stündlichen Werten über den Ablesefehlern, denn die Einzelwerte sind auf etwa 0,02 Volt genau, während selbst in 230 m Tiefe Schwankungsamplituden von $\pm$ 0,1 Volt/Stunde auftreten. Eine genauere Analyse dieser Schwankungen halte ich an dem vorliegenden Material nicht für lohnend, denn die Zahl der Einzelbeobachtungen ist dafür nicht groß genug. Nur an einem großen Beobachtungsmaterial läßt sich der Einfluß der einzelnen Faktoren, die das Schwankungsproblem bedingen, einigermaßen diskutieren. Es mag genügen, auf folgende Besonderheiten hinzuweisen, die gerade bei den vorliegenden Messungen auftreten:

1. Der Barometerdruck spielt in größeren Wassertiefen wohl keine Rolle, da z. B. bei 100 m Wassertiefe Änderungen des Luftdrucks von einigen Dezimetern Wassersäule nichts mehr ausmachen.

2. In Wassertiefen von etwa 200 m ist, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird, mehr als 90% der Ionisation *Rest*ionisation, die in den Kurven sichtbaren Schwankungen sind als zum überwiegenden Teile solche der Restionisation[2]).

[1]) Bei den 1929 im Alpsee von W. Kramer angestellten Messungen über den Verlauf der Ionisation in geringen Wassertiefen lag die Ionisationsbombe *horizontal*.

[2]) Die Schwankungen der Restionisation lassen sich nicht unter der Annahme abschätzen, daß die Restionisation im wesentlichen durch α-Teilchen hervorgerufen ist (G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **42**, 565, 1927), denn die inzwischen angestellte Messung der Restionisation bei verschiedenen Drucken hat ergeben, daß bei höheren Drucken die durch α-Teilchen hervorgerufene Restionisation wegen Sättigungsdefizit wenig in Betracht kommt [vgl. E. Regener, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **12**, 45, 1931].

3. In geringeren Wassertiefen (z. B. oberste Kurve in Fig. 8 für 32,4 m Tiefe) wird die Schwankungsamplitude größer, es gibt also eine wirkliche, mit der Intensität der Ultrastrahlung zusammenhängende Schwankung. Am wichtigsten ist natürlich die Frage, ob diese wirklichen Schwankungen der Ultrastrahlung nur statistischer Natur sind, d. h. dadurch bedingt sind, daß in jedem Meßapparat für die Ultrastrahlung nur eine endliche, vom Zufall abhängende Zahl von Quanten in einer bestimmten Zeit zur Beobachtung kommt, oder ob es darüber hinaus noch periodische oder unperiodische Schwankungen der ganzen, auf die Erde fallenden Ultrastrahlung gibt. Dieser letzte Fall würde auf Schwankungen der Emissionsquelle der Ultrastrahlung hinauskommen. Diese Frage kann nur durch länger fortgesetzte Messungen entschieden werden, vielleicht in Verbindung mit einem Geigerschen Zählrohr, das direkt die Quanten zählt[1]).

5. Die Absorptionskurve. Die durchdringendste Komponente der Ultrastrahlung. Die Tabelle 3 enthält die nach Wassertiefen geordneten Ionisationswerte J. Neben der Wassertiefe ist noch das Wasseräquivalent in Metern, vom Scheitel der Atmosphäre gerechnet, angeführt. Die Oberfläche des Bodensees mit 395 m Meereshöhe rechnet dabei mit 9,83 m Wasseräquivalent.

Tabelle 3.

Wassertiefe m	Wasseräquivalent vom Scheitel der Atmosphäre m	Ionisation J Volt/Stunde	Ultrastrahlung: $U = J - 0{,}78$ Volt/Stunde
0	9,83	40,1	39,3
0,2	10,0	36,1	35,3
4,9	14,8	18,17	17,39
10,5	20,3	12,18	11,40
26,9	36,8	5,2	4,4
32,4	42,2	4,334	3,554
40,9	50,8	3,22	2,44
78,6	88,4	1,653	0,873
105,2	115,0	1,306	0,526
153,5	163,3	1,000	0,220
173,6	183,4	0,926	0,146
186,3	196,1	0,885	0,105
230,8	240,6	0,830	0,050

Fig. 11 gibt eine graphische Darstellung davon; die Werte von 30 m Wassertiefe sind dabei in der oberen Kurve noch einmal im zehnfachen Maßstab aufgetragen.

Die Kurve enthält neben der Ionisation durch die Ultrastrahlung noch die Restionisation J_0 als additive Konstante. Diese läßt sich durch Extra-

[1]) Messungen mit dem Zählrohr sind im Bodensee in großen Tiefen von mir ausgeführt (vgl. Die Naturwissenschaften **19**, 177, 1931).

polation bestimmen, wenn angenommen wird, daß von einer gewissen Wassertiefe an alle weicheren Komponenten der Ultrastrahlung merklich absorbiert sind und nur noch *eine* ganz harte Komponente da ist, und wenn deren Absorptionsgesetz bekannt ist. Das einfachste Absorptionsgesetz, eine reine e-Funktion, ist im vorliegenden Falle nur eine erste Annäherung, denn sie berücksichtigt nicht den Einfluß der Streustrahlung und nicht den Umstand, daß nach allen Beobachtungen die Ultrastrahlung nicht aus einer Richtung, sondern aus allen Richtungen merklich gleichmäßig zu uns kommt. Es zeigt sich jedoch, daß bereits eine reine e-Funktion mit einem Absorptionskoeffizienten $\mu = 1{,}88 \cdot 10^{-4}$ die vorliegenden Messungen einigermaßen gut darstellt, wenn die Restionisation $J_0 = 0{,}78$ Volt/Stunde gesetzt wird. In der graphischen Darstellung drückt sich dies dadurch aus, daß die Logarithmen der einzelnen Werte von $(J - J_0)$, also die Logarithmen der Ultrastrahlungsintensitäten U, auf einer geraden Linie liegen. Um hierbei den Einfluß der Annahme verschiedener Restionisation zu zeigen, sind in Fig. 12 die Werte für $\log (J - J_0)$ aufgetragen, wenn für J_0 der Reihe nach die Werte 0,76 (oberste Kurve) 0,77, 078, 0,79 und 0,80 Volt/Stunde eingesetzt werden. Da die gesamte Intensität in 230,8 m 0,83 Volt/Stunde beträgt, impliziert die Annahme der Werte von 0,76 bis 0,80 Volt/Stunde für J_0 eine Variation der übrigbleibenden Ultrastrahlungsintensität in dem großen Intervall von 0,07 bis 0,03 Volt/Stunde. In geringeren Wassertiefen macht die Verschiedenheit der Annahme über J_0 natürlich weniger aus. Die Kurven divergieren daher nach großen Wassertiefen hin, auch treten die Meßfehler [insbesondere bei den Werten in 173,6 und 186,3 m[1])] in betonter Weise hervor. Die mittlere, stärker gezeichnete

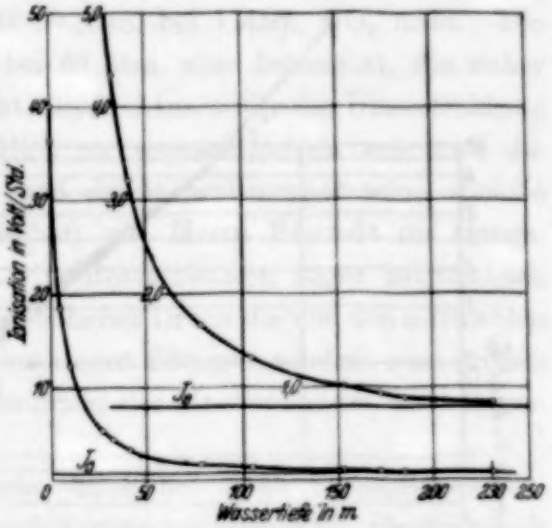


Fig. 11.
Absorptionskurve der Ultrastrahlung bis 230 m Wassertiefe. Die obere Kurve gibt die Werte von 30 m ab in zehnfachem Maßstabe.

[1]) Vielleicht ist der aus Fig. 9 und 10 ersichtliche, bei beiden Messungen etwas verschieden ausfallende Anstiegseffekt die Ursache für die Abweichung. Bei der Messung in 186,3 m war auch der Schwimmer 80 m über der Ionisationsbombe, sonst nur 8 m (vgl. Fig. 6).

Kurve mit der Restionisation von 0,78 Volt/Stunde schmiegt sich der geraden Linie (mit einem Absorptionskoeffizienten von $1{,}88 \cdot 10^{-4}$/cm H_2O) am besten an. In Tabelle 3 sind für diesen Wert der Restionisation die Werte der Ultrastrahlung in der letzten Spalte aufgeführt[1]). Die entsprechende Diskussion unter Berücksichtigung der Streustrahlung und der allseitigen Inzidenz wird Herr Walter Kramer in einer demnächst er-

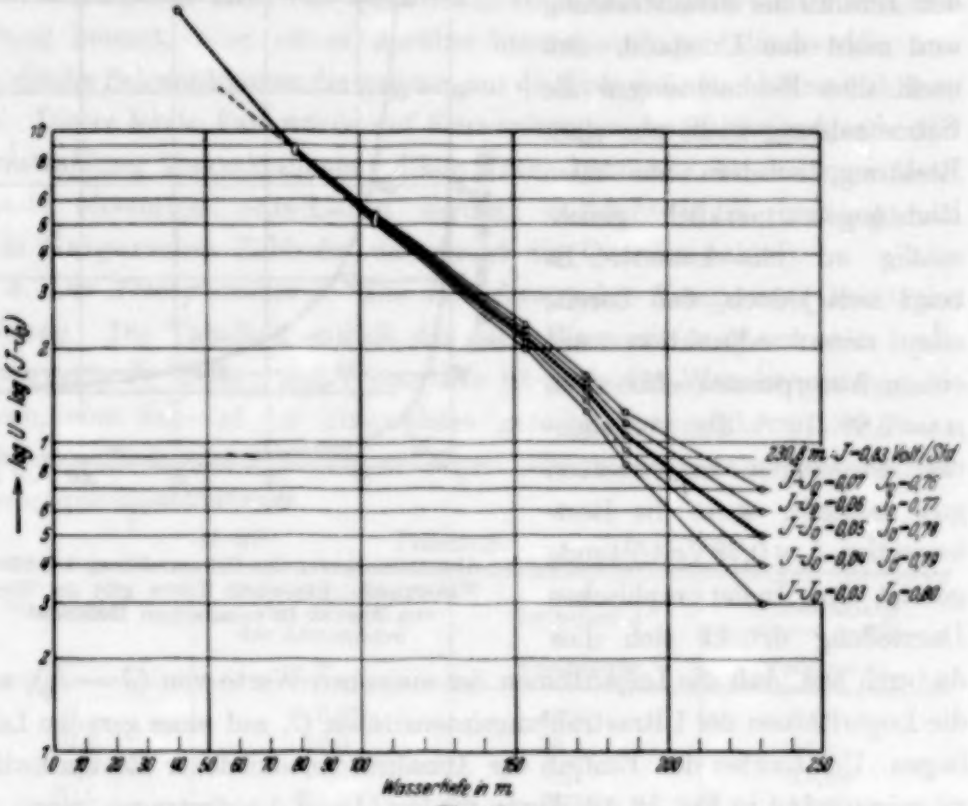


Fig. 12.
Einfluß der Annahme verschiedener Restionisation J_0 auf den logarithmisch dargestellten Verlauf der Ultrastrahlungsintensität $U = J - J_0$.

scheinenden Mitteilung durchführen. Es ergibt sich für die hier betrachtete durchdringendste Komponente der Ultrastrahlung keine große Abweichung gegenüber dem hier mitgeteilten Absorptionskoeffizienten, denn die Abweichungen, die sich infolge der Streustrahlung und der allseitigen Inzidenz gegenüber der reinen e-Funktion ergeben, liegen nach entgegengesetzten Richtungen; der Absorptionskoeffizient für die durchdringendste Komponente kommt etwa 10% größer heraus[2]).

---

[1]) In Fig. 11 ist dieser Wert für die Restionisation eingezeichnet.

[2]) Die Messungen R. A. Millikans (Phys. Rev. **37**, 235, 1931) reichen nur bis 73 m Wassertiefe, endigen also gerade dort, wo noch weichere Komponenten in größerer Intensität vorhanden sind. Die oben mitgeteilten Messungen dringen

Es erscheint sehr wünschenswert, die in die Berechnung des Absorptionskoeffizienten eingehende Restionisation nicht, wie hier angegeben, extrapolatorisch, sondern direkt experimentell zu bestimmen. Zu diesem Zwecke kann man entweder noch größere Wassertiefen aufsuchen, was aber mit äußeren Schwierigkeiten[1]) verknüpft ist, oder man kann so vorgehen, daß man in der größten bisher benutzten Wassertiefe (etwa 230 m) die Ionisation statt bei Füllung mit 30 Atm. bei 1 Atm. CO_2 mißt. Die Ultrastrahlung hat in dieser Tiefe bei 30 Atm. eine Intensität, die sicher kleiner als 10% der Restionisation ist. Bei 1 Atm. sollte die Ultrastrahlung gegenüber der Restionisation merklich zu vernachlässigen sein und die Restionisation allein übrigbleiben und damit bestimmbar sein. Solche Messungen sind zurzeit in Gemeinschaft mit Herrn Pfundt im Gange. Sie haben gezeigt, daß bei 1 Atm. die Restionisation sogar beträchtlich größer ist als bei 30 Atm., weil bei dem höheren Druck die von den α-Strahlen der Gefäßwand herrührende Ionisation wegen Sättigungsdefizit zum großen Teil unterdrückt wird[2]). Die Bestimmung der Restionisation bei höheren Drucken ist noch in Arbeit.

Aus dem Absorptionskoeffizienten kann unter der berechtigten Annahme, daß die Absorption nur durch Comptonstreuung stattfindet, nach der Formel von Klein und Nishina[3]) die Wellenlänge der Strahlung ausgerechnet werden. Die ursprüngliche Formel von Klein und Nishina nimmt nur die Hüllenelektronen als frei und damit als streuend an. Nach den Versuchen von L. Meitner und Hupfeld[4]), Chao[5]) u. a. macht sich aber bereits bei den kurzwelligen γ-Strahlen eine zusätzliche, vom Kerne herrührende Streuung bemerkbar. J. Jeans[6]) nimmt an, daß für die ganz kurzwellige Strahlung, wie sie in der Ultrastrahlung vorliegt, auch die

---

in das Gebiet vor, in welchem die durchdringendste Komponente allein vorhanden ist, und ermöglichen dadurch erst eine konsequente Analyse des Spektrums der Ultrastrahlung.

[1]) Es kommt hinzu, daß der zu untersuchende Effekt von äußerster Kleinheit ist. Wie aus Fig. 11 und Tabelle 3 ersichtlich, ist die Ultrastrahlung in 230 m Wassertiefe sicher auf 1 bis 2% des Oberflächenwertes absorbiert und hat hier nur eine Intensität von einigen hundertstel Volt pro Stunde (nahe gleichbedeutend mit der Bildung von einigen hundertstel Ionenpaaren/cm³ sec). Bei einer anderen Restionisation als oben angenommen, müßte in dieser Restintensität eine noch durchdringendere Komponente stecken. Die Meßgenauigkeit müßte noch erheblich gesteigert werden, was an sich möglich ist.

[2]) Vgl. E. Regener, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **12**, 45, 1931.

[3]) O. Klein u. Y. Nishina, ZS. f. Phys. **52**, 853, 1929.

[4]) L. Meitner u. H. Hupfeld, ebenda **67**, 147, 1931.

[5]) C. Y. Chao, Proc. Nat. Acad. Amer. **16**, 431. 1930.

[6]) J. Jeans, Nature, 18. April 1931.

Kernelektronen als frei und deshalb nach der Klein-Nishina-Formel streuend angesetzt werden können. Für Wasser als Absorptionsmedium ist dann die Zahl der Streuelektronen gleich 18 zu setzen. Dann entspricht der Wellenlänge, die für die Zerstrahlung der ganzen Masse eines *Helium*-atoms in einem Elementarprozeß herauskommt, der Absorptionskoeffizient $2{,}0 \cdot 10^{-4}$/cm H_2O, während für die durchdringendste Komponente von uns $1{,}88 \cdot 10^{-4}$/cm H_2O angegeben wurde[1]). Es ist damit wahrscheinlich, daß die durchdringendste Komponente der Ultrastrahlung diesen Elementarprozeß[2]) als Entstehungsursache hat. Die Wellenlänge dieser Komponente wäre dann $= 3{,}3 \cdot 10^{-14}$ cm.

Dankend möchte ich erwähnen, daß die vorliegende Arbeit durch Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der Württembergischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften und der Gesellschaft der Freunde der Technischen Hochschule Stuttgart sehr gefördert wurde. Zu danken habe ich auch Herrn W. Peppler (Drachenstation Friedrichshafen) sowie den Behörden in Friedrichshafen für mannigfache Hilfe und Unterstützung. Besonderer Dank gebührt Herrn Walter Kramer für seine unermüdliche Hilfe.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, 31. Dezember 1931.

---

[1]) W. Kramer findet in der noch mitzuteilenden Arbeit $2{,}05 \cdot 10^{-4}$.

[2]) Die von den Atomzertrümmerungsversuchen mit α-Teilchen her bekannte große Stabilität des Heliumatoms spricht für die Möglichkeit, daß alle vier Protonen des Heliums in *einem* Prozeß sich in Strahlung umwandeln, was eine Vorbedingung für die obige Vorstellung ist. Die Schwierigkeit, daß bei der Zerstrahlung eines isolierten Heliumatoms oder Protons der Impulssatz verletzt würde, läßt sich umgehen, wenn man annimmt, daß die Zerstrahlung innerhalb eines schwereren Atomkerns stattfindet. Der Atomkernrest würde dann den Rückstoß aufnehmen.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Eine Methode zur Messung der Lichtgeschwindigkeit mit Elektronen-Strahlen.

Von **E. Rupp** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Dezember 1931.)

Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit aus Längen- und Zeitmessungen an Elektronenstrahlen durch Kombination von Beugungsmessungen mit Messungen der elektrischen Ablenkung bei zwei Strahlgeschwindigkeiten.

Im folgenden soll eine Methode beschrieben werden, die Lichtgeschwindigkeit aus Längen- und Zeitmessungen an Elektronen zu bestimmen. Die Methode eignet sich zwar nicht zu einer Präzisionsbestimmung, doch ist sie dadurch bemerkenswert, daß die Beugungserscheinungen schneller Elektronen im Gebiet der relativistischen Massenveränderlichkeit des Elektrons zusammen mit der elektrischen Ablenkung des Beugungsbildes verwendet werden.

Beschreibung der Methode. Nach der de Broglieschen Beziehung gilt für die zwei stark voneinander abweichenden Elektronengeschwindigkeiten v_1 und v_2 $(v_2 > v_1)$:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{v_2}{v_1} \cdot \frac{\sqrt{c^2 - v_1^2}}{\sqrt{c^2 - v_2^2}}. \tag{1}$$

Verwendet man die Beugung der Elektronen an dünnen Folien, so gilt für die Durchmesser der Beugungsringe bzw. die Abstände zweier entsprechender Beugungspunkte D_1 und D_2 ein und derselben reflektierenden Ebene (bzw. ein und desselben Flächengitters):

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = a.$$

Die Gleichung (1) kann daher geschrieben werden

$$c^2\left[a^2\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^2 - 1\right] = v_1^2\,(a^2 - 1). \tag{2}$$

Zur Bestimmung von c sind also erforderlich: zwei Längenmessungen (Durchmesser der Beugungsringe), eine Geschwindigkeitsmessung (v_1) und die Kenntnis des Verhältnisses von v_1/v_2. Alle anderen fundamentalen Konstanten fallen aus der Messung heraus.

Um das Verhältnis v_1/v_2 zu eliminieren, kann die elektrische Ablenkung des Beugungsbildes benutzt werden[1]).

Bezeichnen wir mit y_1 und y_2 die zu den Geschwindigkeiten v_1 und v_2 gehörigen Ablenkungen in ein und demselben elektrischen Feld E und am gleichen Kondensator der Länge x, so wird

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{v_2^2}{v_1^2} \cdot \frac{\sqrt{c^2 - v_1^2}}{\sqrt{c^2 - v_2^2}} = b. \tag{3}$$

Hierbei fallen alle anderen Größen, wie die fundamentalen Konstanten, E und x, aus der Gleichung heraus.

Ferner gilt:

$$\frac{y_1}{y_2} \cdot \frac{v_1}{v_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}. \tag{4}$$

Setzt man (4) in (2) ein, so erhält man die endgültige Gleichung

$$c^2 = v_1^2 \cdot \frac{a^2 - 1}{\frac{a^4}{b^2} - 1}. \tag{5}$$

Man kann also die Lichtgeschwindigkeit bestimmen aus einer Geschwindigkeitsmessung (v_1) und aus vier Längenmessungen ($D_1\, D_2,\, y_1\, y_2$). Die Bestimmung wird jedoch im allgemeinen ungenau infolge der Differenzbildungen und der hohen Potenzen von a und b in Gleichung (5).

Die Messung der Geschwindigkeit v_1 kann nach der Wiechertschen Methode in der Form von F. Kirchner[2]) auf eine Längenmessung und auf eine Frequenzmessung zurückgeführt werden.

Orientierende Versuche. Die folgenden Versuche sollen zur Orientierung über die in Gleichung (5) eingehenden Meßgrößen und über die dabei erreichbare Genauigkeit dienen.

Die Versuchsröhre war eine Elektronenbeugungsröhre nach G. P. Thomson mit Glühkathode. Der Elektronenstrahl durchläuft zwei Blenden von etwa 0,1 mm Durchmesser und 150 mm Blendenabstand und durchstrahlt darauf eine dünne Glimmerfolie. Die Glimmerfolie bleibt auch während des Ablenkungsversuchs im Strahlengang. In kurzer Entfernung hinter

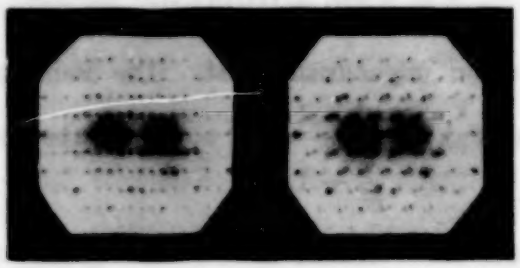
[1]) Nicht die magnetische, da $\lambda_1/\lambda_2 = z_1/z_2$. Bei einer Kombination von elektrischer und magnetischer Ablenkung ist die Versuchsgenauigkeit sehr viel geringer als bei der vorliegenden Methode, da man hier die Abstände vieler und scharfer Punkte gegeneinander ausmißt.

[2]) F. Kirchner, Phys. ZS. **25**, 302, 1924; C. T. Perry u. E. L. Chaffee, Phys. Rev. **36**, 904, 1930. Die Messung von $v_2 \sim 270$ kV stößt auf große technische Schwierigkeiten.

der Folie ist ein elektrischer Kondensator angebracht. Die Platten des Kondensators sind 15 mm lang und haben 3 mm Abstand. Während des Ablenkungsversuchs wird an den Kondensator eine konstante Spannung angelegt.

Zur Ausführung der Versuche wird einmal bei einer Geschwindigkeit v_1 von etwa 35 kV eine Beugungsaufnahme gemacht, darauf wird das elektrische Feld an den Kondensator angelegt und auf derselben Platte das jetzt verschobene Beugungsbild aufgenommen.

Dieselben Aufnahmen werden bei einer Geschwindigkeit v_2 von etwa 270 kV ebenso durchgeführt. In der Fig. 1 sind zwei derartige Aufnahmen wiedergegeben. Das ablenkende elektrische Feld war größer als bei den folgenden Messungen.



a b

Fig. 1.

Elektronenbeugung mit und ohne elektrische Ablenkung an Glimmer bei etwa 270 kV. a) Richtung der Ablenkung fällt mit einer ausgezeichneten kristallographischen Richtung zusammen. b) Richtung der Ablenkung ist verschieden von der kristallographischen Richtung.

Die Geschwindigkeit v_1 kann mit der Methode von Kirchner auf unter 0,1% genau bestimmt werden. Bei den vorliegenden orientierenden Messungen, die ja vor allem Auskunft geben sollten über die Größen a und b, wurde jedoch diese Methode nicht verwendet. Vielmehr wurde v_1 aus einer Beugungsaufnahme an Gold im Mittel zu $1{,}053 \cdot 10^{10}$ cm/sec ermittelt.

Die Abstände der Innenkanten entsprechender Beugungspunkte wurden in wiederholten Meßreihen und für Punkte, die auf verschiedenen Geraden durch den Primärfleck und parallel dazu liegen,

$$\text{für } v_1 \text{ zu } D_1 = 6{,}992 \pm 0{,}015 \text{ mm},$$
$$\text{„ } v_2 \text{ „ } D_2 = 2{,}234 \pm 0{,}006 \text{ „}$$

mit einem Meßmikroskop bestimmt. Die Einzelmessung von D_2 ist genauer als die von D_1, da die Punktschärfe bei der hohen Spannung wesentlich größer ist als bei den niedrigeren.

Die Ablenkungen im konstanten elektrischen Feld[1]), das selber nicht gemessen wurde, waren aus den Abständen der Beugungspunkte gleicher Ordnung im Mittel

$$\text{für } v_1 \quad y_1 = 24{,}75 \pm 0{,}05 \text{ mm},$$
$$\text{„ } v_2 \quad y_2 = 3{,}650 \pm 0{,}011 \text{ „ }.$$

Auch hier waren die abgelenkten Beugungspunkte für v_2 schärfer als für v_1. Die Genauigkeit ist jedoch etwas geringer als die in der Bestimmung von D wegen der Verbreiterung der Beugungspunkte bei der Ablenkung[2]).

Setzt man D_1, D_2, y_1, y_2 und v_1 in Gleichung (5) ein, so erhält man für die Lichtgeschwindigkeit

$$c = 2{,}996 \pm 0{,}075 \cdot 10^{10} \text{ cm/sec},$$

also naturgemäß einen ungenauen Wert. Die Fehlerangabe bezieht sich dabei nur auf den Faktor $\dfrac{a^2-1}{\dfrac{a^4}{b^2}-1}$, da v_1 nicht absolut bestimmt wurde.

Die Genauigkeit der Versuche läßt sich steigern durch Steigerung der Strahlgeschwindigkeit v_2 und durch Steigerung der Schärfe der Beugungspunkte. Bei dem jetzigen Stand der Experimentiertechnik ist eine Präzisionsmessung von c mit der neuen Methode nicht möglich[3]).

Zusammenfassung. Es wird auf eine Methode hingewiesen, die Lichtgeschwindigkeit aus Längen- und Zeitmessungen an Elektronenstrahlen zu bestimmen durch Kombination von Beugungsmessungen mit Messungen der elektrischen Ablenkung des Beugungsbildes bei zwei Strahlgeschwindigkeiten. Eine Strahlgeschwindigkeit muß direkt gemessen werden

---

[1]) Die Konstanz des Feldes wurde in der Weise geprüft, daß die Aufnahmen in folgender Reihenfolge durchgeführt wurden: 35 kV ohne Feld, mit Feld, 270 kV mit Feld, ohne Feld, 35 kV mit Feld, ohne Feld. Diese sechs Aufnahmen konnten in etwa 8 bis 12 Minuten gemacht werden, in welcher Zeit die Spannung der nur elektrostatisch beanspruchten Trockenbatterien konstant bleibt.

[2]) Die Genauigkeit kann also durch Verwendung homogener Elektronenstrahlen gesteigert werden. Das Auflösungsvermögen war hier etwa 2000 für die äußeren Beugungspunkte.

[3]) Es sei noch folgende Möglichkeit zur Bestimmung der fundamentalen Konstanten erwähnt: Bei ein und derselben Strahlgeschwindigkeit v gilt $\lambda/y = 2\,h/e \cdot v/El^2$; man kann also durch Längenmessungen und Messungen von v und E das Verhältnis h/e bestimmen. Verwendet man an Stelle der elektrischen die magnetische Ablenkung, so wird $\lambda/z = h/e \cdot 2/Hl^2$, worin v nicht bekannt zu sein braucht.

[Gleichung (5)]. Sie kann mit der Wiechertschen Methode aus einer Längenmessung und einer Frequenzmessung ermittelt werden.

In orientierenden Versuchen werden an einer Glimmerfolie die Abstände entsprechender Beugungspunkte und ihre elektrischen Ablenkungen für Elektronen von etwa 35 und 270 kV gemessen. Die Methode ist bei dem heutigen Stand der Experimentiertechnik zu einer Präzisionsbestimmung von c nicht geeignet. Die Versuche bestätigen jedoch die Gültigkeit der relativistischen Massenabhängigkeit des Elektrons von der Strahlgeschwindigkeit bis auf $\pm 2{,}5\,\%$ auf Grund von Längenmessungen.

(Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Das Verhalten des Wasserspektrums in dem Temperaturintervall von 20 bis 220° und dem Spektralbereich 1 bis 3,2 μ.

Von **Blandine Stansfeld** in Bonn.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. Dezember 1931.)

Es wird das Verhalten der 3 μ-Bande des Wassers zwischen 20 und 220° untersucht, ferner das Verhalten der 1,5- und 1,9 μ-Bande bei einer Temperatursteigerung von 20 auf 97°, von 97 auf 120° und schließlich von 120 auf 220°.

Während man dem Rotationsschwingungsspektrum des Wassers an sich eine weitgehende Aufmerksamkeit geschenkt hat, die in neuester Zeit ihre spezielle Erweiterung erfährt in der Anwendung hoher Auflösung, sind über die Temperaturabhängigkeit dieses Spektrums erst einige wenige Arbeiten erschienen. Ångström [2 [1])] schon verglich 1890 das ultrarote Absorptionsspektrum des flüssigen Wassers mit dem des Wasserdampfes im Gebiet von 2 bis 5 μ. Dieser Vergleich bezieht sich jedoch ausschließlich auf die Stärke der Absorptionskoeffizienten und gibt keinen Aufschluß über die spektrale Verteilung der Banden in beiden Fällen. Erst 1924 werden durch Dreisch (26) mit verbesserten Methoden noch einmal die Wasserspektra von 1 bis 2,7 μ untersucht, wobei er für die Dampfbanden bei Siedetemperatur kürzere Wellenlängen findet als für die Wasserbanden bei Zimmertemperatur, und er legt die Verschiebung quantitativ fest. Im gleichen Jahre erscheint eine Arbeit von Plyler (27), der im Gebiet von 0,7 bis 1,7 μ Eis von ungefähr 0° mit den Wasserbanden von nahezu 0° vergleicht. Auch hier zeigt sich eine starke Verlagerung: die Wasserbanden sind gegenüber den Maxima des Eises nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Als letzte Arbeit in dieser Richtung muß diejenige von Collins (31) genannt werden, der flüssiges Wasser zwischen 0 und 95° untersucht und mit steigender Temperatur eine Verschiebung der Maxima nach kürzeren Wellenlängen findet. Tabelle 1 gibt die Resultate der genannten Arbeiten.

---

[1]) Die in Klammern stehenden Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schluß des Aufsatzes.

Tabelle 1. Wellenlängen λ in μ.

Eis { außerord. Str. } (Plyler)	0,81	0,92	1,06	1,29	—	—	—
Eis { ordentl. „ } (Plyler)	0,79	0,89	1,02	1,26	—	—	—
Wasser 0° (Plyler)	0,745	0,845	0,98	1,215	—	—	—
„ 0° (Collins)	0,775	—	0,985	1,21	1,45	1,96	—
„ 95° „	0,74	0,845	0,97	1,17	1,43	1,94	—
„ 20° (Dreisch) . . .	—	—	—	—	1,475	1,970	—
Wasserdampf 100° (Dreisch)	—	—	—	—	1,404	1,885	2,618

Die vorliegende Arbeit erweitert die angeführten Ergebnisse, indem sie den Spektralbereich bis 3,2 μ und das Temperaturintervall bis 220° erweitert.

Über Einzelheiten der hier verwandten Apparatur siehe die Arbeit: Ein Vergleich des Rotationsschwingungsspektrums des flüssigen und dampfförmigen Zustandes einiger organischer Substanzen[1]).

Dreisch hat bei seiner Untersuchung des Wasserspektrums zwar noch die Dampfbande bei 2,618 μ erhalten, aber die zugehörige Bande des flüssigen Wassers bei rund 3 μ war seinem Quarzprisma nicht zugänglich. Es ist:

Tabelle 2.

Wasser 20°	1,475	1,954	2,950
Wasserdampf 120°	1,414	1,881	2,620
Verschiebung	0,061	0,073	0,330
„ nach Dreisch	0,071	0,085	—

Man sieht, daß auch die Wasserbande von 3 μ sich beim Übergang vom flüssigen zum dampfförmigen Zustand nach kürzeren Wellenlängen verlagert, und daß sie es in stärkerem Maße tut als irgendeine andere. Zwischen dem Spektrum des Wasserdampfes von 100° und demjenigen von 120° konnte ich keinen Unterschied finden. Die Wellenlängen befinden sich zum Teil in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den von Dreisch angegebenen Werten, und die Abweichungen bewegen sich im Bereich der erlaubten Differenzen.

Weiter war interessant, das Verhalten der Spektra beim Übergang von dem flüssigen in den gasförmigen Zustand zu untersuchen in einem engeren Temperaturbereich. Ich habe deshalb die Lage der Banden des

[1]) Diese Zeitschrift **74**, 466, 1932.

Wassers für 97° und die des Dampfes für 120° gemessen. Es ergeben sich für diese Temperaturdifferenz von nur 23° die Werte und Verschiebungen:

Tabelle 3.

Wasser 97°	1,468	1,945	—
Wasserdampf 120° . . .	1,414	1,881	2,620
Verschiebung	0,054	0,064	—

Dagegen liefert der Vergleich des Wasserspektrums von 20° mit dem von 97° in Übereinstimmung mit den Resultaten von Collins nur relativ geringe Verlagerungen (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4.

Wasser 20°	1,475	1,954
„ 97°	1,468	1,945
Verschiebung	0,007	0,009

Leider konnte ich die langwellige Schwingung bei 3 μ bei 97° nicht messen (siehe unten Ramaneffekt). Aber diese beiden Maxima von 1,5 und 1,9 μ lassen jedenfalls zur Genüge erkennen, daß in der Beeinflussung des Spektrums der Wechsel des Aggregatzustandes eingreifender ist als die Änderung der Temperatur.

In diesem Sinne entscheidet auch meine letzte Messung, die die Spektra des Dampfes für 120 und 220° zum Gegenstand hat, indem ich für das 1,4 und 1,9 μ-Maximum keine Verlagerung mehr nachweisen kann, und der enormen Verschiebung der 2,9 μ-Bande beim Übergang von dem flüssigen zum dampfförmigen Zustand um rund 0,3 μ hier für 100° Temperaturdifferenz nur mehr eine Verschiebung von 0,02 μ entspricht.

Tabelle 5.

Wasserdampf 120° . . .	1,414	1,881	2,620
„ 220° . . .	1,414	1,881	2,600
Verschiebung	0,000	0,000	0,020

Fig. 1 stellt die Resultate zusammen.

Wie Fig. 1 erkennen läßt und wie schon oben erwähnt wurde, erscheint die Bandenlage im Wasserspektrum nach den bisherigen Ergebnissen in erster Linie als eine Funktion des Aggregatzustandes und erst in zweiter

als eine Funktion der Temperatur. Diese Tatsache wird auch durch die Untersuchungen von Plyler und Collins bestätigt: Der Übergang von Eis zu Wasser hat für den außerordentlichen Strahl im Mittel eine Verlagerung von 0,07 μ zur Folge, bei ganz geringer Temperaturdifferenz; dagegen ist für eine Temperatursteigerung von 95° bei den kurzwelligen Banden nur eine Verlagerung bis zu 0,04 μ, bei den Banden von 1,5 und 1,9 μ eine solche von 0,02 μ festgestellt. Der Wechsel vom flüssigen zum dampfförmigen Zustand ist in engem Temperaturintervall von ganz großen Verschiebungen begleitet, deren geringste 0,06 μ, deren stärkste 0,8 μ beträgt. Die weitere Temperatursteigerung ist nahezu ohne Einfluß auf die Bandenlage. Bezüglich der Verteilung der Größe der Verschiebung auf die einzelnen Banden läßt sich vorderhand kaum eine Aussage machen.

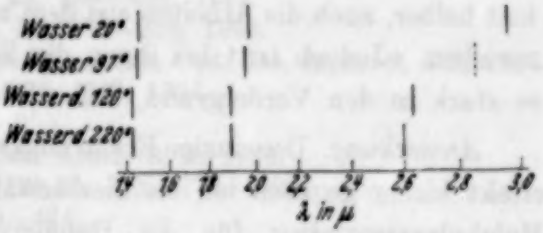


Fig. 1.

Es ist in diesem Zusammenhang eine Arbeit von J. W. Ellis (42)(43) zu erwähnen, in der zwei bis dahin unbekannte Banden bei 1,74 und 1,79 μ angegeben werden. Beide sind auf ihre Temperaturabhängigkeit hin untersucht worden und sollen zwischen 8° und 99° keinerlei Verlagerung zeigen.

Es sei ferner noch kurz auf Ergebnisse des Ramaneffektes hingewiesen. Es liegen Aufnahmen der Streuspektren des Wassers für verschiedene Temperaturen vor. So gibt Ramakrishna Rao[1]) für die Lage der langwelligen Eisbande den Wert 3,1 μ, für diejenige des Wasserzentrums 2,99 μ an. E. H. L. Meyer[2]) untersucht die Spektren für 11,5, 55, 92°. Tabelle 6 gibt die Resultate:

Tabelle 6.

Temperatur	Maximum bei		λ_{Ra}
11,5°	3507	3414	2,93
55	3509	3430	2,91
92	3524	3551	2,81

Man sieht, daß das langwellige Maximum, für das eine entsprechende Messung im Ultrarot noch fehlt, sich dem allgemeinen Verhalten einordnet (siehe Fig. 1, gestrichelte Linie). Das Streuspektrum des flüssigen und dampf-

[1]) Ramakrishna Rao, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 489, 814, 1931.
[2]) E. H. L. Meyer u. J. Port, Phys. ZS. **31**, 509–510, 1930.

förmigen Wassers haben kürzlich P. Daure und A. Kastler[1]) aufgenommen. Sie geben für die sehr verwaschene, doppelte oder dreifache Linie der Flüssigkeit $\Delta\nu \sim 3400$ ($= 2{,}94\,\mu$), für die gasförmige, gut definierte Linie $\Delta\nu = 3655$ ($= 2{,}73\,\mu$) an. Die Übereinstimmung ist nicht völlig, immerhin läßt die Arbeit ebenfalls den starken Unterschied der Spektren beider Aggregatzustände genügend erkennen.

Der Arbeit ist ein Literaturverzeichnis beigegeben, das die Arbeiten aus dem ultraroten Spektralgebiet enthält. Bezüglich der Arbeiten über den Ramaneffekt sei auf die Zusammenstellung bei K. W. F. Kohlrausch, „Der Smekal-Raman-Effekt", verwiesen. Es ist naheliegend der Vollständigkeit halber, auch die Arbeiten aus dem ultravioletten Spektralgebiet heranzuziehen. Jedoch tritt bei ihnen die Frage nach der Kernfrequenz nicht so stark in den Vordergrund, daß sie hier erwähnt werden müßten.

Anmerkung. Der einzige Erklärungsversuch, der für diesen Verlagerungseffekt bisher gegeben ist, sei hier erwähnt. Man macht bekanntlich die Molekularassoziation für die Bandenverschiebung verantwortlich, eine Ansicht, die sich z. B. in der letzthin erschienenen Arbeit von Ramakrishna Rao[2]) dargestellt findet, und die in der Literatur manche Anhänger gefunden hat. Ein Für oder Wider vorderhand zu erörtern, dürfte bei den wenigen experimentellen Unterlagen verfrüht erscheinen[3]).

Literaturverzeichnis.

1. S. P. Langley, Researches on Solar Heat, Professional Papers of the Signal Service Nr. 15. U. S. War Department 1884.
2. K. Ångström, Wied. Ann. **39**, 267—311, 1890.
3. F. Paschen, ebenda **53**, 334—336, 1894.
4. E. Aschkinass, ebenda **55**, 401—431, 1896.
5. B. Donath, ebenda **58**, 609—661, 1896.
6. F. A. Saunders, John Hopkins University Circ. **18**, 58—59, 1899.
7. S. P. Langley, Ann. of the Astrophys. Observatory of the Smithsonian Institution **1**, 127, 1900.
8. W. W. Coblentz, Investigations of Infrared Spectra. Washington 1905.
9. H. Rubens u. E. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 16—27, 1909.
10. G. Bode, Ann. d. Phys. **30**, 326, 1909.
11. E. Rubens u. H. v. Wartenberg, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 796—804, 1911.
12. Dieselben, Phys. ZS. **12**, 1080—1084, 1911.
13. E. Rubens u. O. v. Baeyer, Berl. Ber. 1913, S. 802.

---

[1]) P. Daure u. A. Kastler, C. R. **192**, 1721—1723, 1931.

[2]) l. c.

[3]) Siehe auch D. McAlister und H. J. Unger, Differences in the Absorption Spectrum of Benzene in the Liquid and Vapor State. Phys. Rev. (2) **36**, 1799, 1930.

14. Eva v. Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 731—737, 1913; Ber. d. kgl. Preuß. Akademie d. Wiss. 1913, S. 513.
15. E. Rubens, Berl. Ber. 1913, S. 513.
16. G. Hettner, Ann. d. Phys. **55**, 476—496, 1918.
17. Derselbe, ebenda S. 545—560.
18. W. W. Sleator, Astrophys. Journ. **48**, 125—143, 1918; Dissertation Michigan 1918.
19. W. F. Meggers, Astrophys. Journ. **47**, 1—6, 1918.
20. W. F. Meggers u. C. G. Peters, Scient. Pap. Bur. of Stand. **14**, 731, 1918.
21. F. S. Bracket, Astrophys. Journ. **53**, 121—132, 1921.
22. G. E. Grantham, Phys. Rev. (2) **18**, 339—349, 1921.
23. W. W. Sleator u. E. R. Phelps, Phys. Rev. **19**, 394, 1922.
24. H. Rubens, Berl. Ber. 1921, S. 8—27.
25. J. R. Collins, Phys. Rev. **20**, 486—498, 1922.
26. Th. Dreisch, ZS. f. Phys. **30**, 200—216, 1924.
27. E. K. Plyler, Absorption of Ice. Journ. Opt. Soc. Amer. **9**, 543, 1924.
28. H. Witt, ZS. f. Phys. **28**, 236—248, 1924.
29. Derselbe, ebenda S. 249—255.
30. J. W. Ellis, Journ. Opt. Soc. Amer. **8**, 1, 1924.
31. J. R. Collins, Phys. Rev. (2) **26**, 771—779, 1925.
32. J. W. Ellis, ebenda S. 469—474.
33. W. W. Sleator u. E. R. Phelps, Astrophys. Journ. **62**, 28—48, 1925.
34. O. Reinkober, ZS. f. Phys. **35**, 179—192, 1926.
35. E. Pettit, Astrophys. Journ. **66**, 43—58, 1927.
36. J. E. Lambley, Phys. Rev. **31**, 706, 1928.
37. D. Jack, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 222, 1928.
38. J. C. McLennan u. A. C. Burton, ebenda **120**, 296, 1928.
39. R. Mecke, Phys. ZS. **30**, 907—910, 1929.
40. E. D. McAlister u. H. J. Unger, Phys. Rev. (2) **37**, 1012, 1931.
41. E. K. Plyler u. W. W. Sleator, ebenda S. 1493.
42. J. W. Ellis, ebenda (2) **38**, 693—698, 1931.
43. Derselbe, ebenda S. 582.

(Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Ein Vergleich des Rotationsschwingungsspektrums des flüssigen und dampfförmigen Zustandes einiger organischer Substanzen (Äthylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure, Äther, Nitrobenzol).

Von **Blandine Stansfeld** in Bonn.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Dezember 1931.)

Es werden die Absorptionsspektren des flüssigen und dampfförmigen Zustandes für Alkohol, Ameisensäure, Essigsäure und Äther im Gebiet von 1 bis 2,7 μ, für Nitrobenzol im Gebiet von 1 bis 3,8 μ untersucht und miteinander verglichen. Innerhalb der Spektra ein und derselben Substanz erscheinen manche Banden beeinflußt, während andere den Effekt nicht zeigen. Vorwiegend sind Verschiebungen nach höheren Frequenzen bei dem Übergang von der Flüssigkeit zum Dampf, jedoch verhalten sich einige wenige Schwingungen entgegengesetzt.

A. Apparatur. Die Messungen wurden ausgeführt mit einem Spiegelspektrometer, das in seinen Einzelheiten von Dreisch (9)[1]) früher ausführlich beschrieben ist. Verwandt wurde speziell ein Nernststift und ein Flußspatprisma von 60° 0′ 17″ brechendem Winkel, einer Basisdicke von 5,5 cm und 5 cm Höhe. In Verbindung mit einem Panzergalvanometer nach Paschen diente als Empfangsinstrument eine lineare Mollsche Thermosäule. Sie wurde in einer Messingkapsel unter Atmosphärendruck luftdicht abgeschlossen, wodurch die lästige Verlagerung des Nullpunktes durch Druckdifferenzen völlig ausgeschaltet wurde. Die Spaltbreite betrug im Bereich von 1 bis 2,6 μ 0,05 mm = 0,02 μ, von 2,6 bis 4 μ = 0,04 μ im Mittel[2]). Als Eichnormale wurde die von Barnes und Fulweiler mit dem 6 Fuß-Gitter und einer Thalofidezelle gemessene Benzolbande bei 1,1409 μ verwandt. Sie wird mit einer Genauigkeit von 0,001 μ angegeben und zeigt sich gut reproduzierbar. Um eine etwaige Verjustierung der Apparatur unschädlich zu machen, wurde nach jeder Messung diese Benzolbande aufs neue festgelegt. Bei der Dispersion des Flußspates dürfte der größte Fehler bei der Angabe der Bandenlage im Mittel 0,01 μ nicht übersteigen. Für die Messung der Dämpfe wurde ein Glasrohr von 400 mm Länge und 55 mm lichtem Durchmesser benutzt. Die Fenster wurden auf

[1]) Die in Klammern stehenden Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schluß des Aufsatzes.

[2]) Der Meßpunktsabstand betrug eine halbe Spaltbreite.

die an den Enden des Rohres befindlichen Flanschen aufgekittet. Die Fenster bestanden aus Glas und hatten für das Gebiet 1 bis 2,5 μ eine Dicke von je 1,3 mm, für den Bereich 2,6 bis 4 μ eine Dicke von je 0,24 mm. Die Gläser besitzen in diesem Gebiet eine relativ geringe Absorption und lassen sich gut verwenden. Jenseits 4,8 μ wird die Absorption allerdings zu stark. Für die Flüssigkeiten wurden bis 2,6 μ plane Glaströge verschiedener Schichtdicke benutzt. Oberhalb absorbieren diese Flüssigkeiten so stark, daß sehr dünne Schichten angewendet werden mußten. Die erforderlichen Tröge wurden aus planparallelen Quarzplatten hergestellt: die eine Platte wurde mit der Flüssigkeit benetzt, die zweite von der Seite übergeschoben. Um eine Änderung der Schichtdicke durch Verdampfen zu vermeiden, wurde der Rand verkittet.

B. Experimentelle Ergebnisse. Da das Wasserspektrum die stärksten Veränderungen beim Wechsel der Aggregatzustände aufweist[1]), wurde auch bei dieser Arbeit der Übergang von dem flüssigen zum dampfförmigen Zustand gewählt. Die Flüssigkeitsspektren sind bei 20°, die Dampfspektren bei Siedetemperatur oder wenig höher untersucht.

1. Äthylalkohol (Fig. 1). Der Äthylalkohol, der als erste Substanz untersucht wurde, zeigt in dem Spektralgebiet von 1,3 bis 2,7 μ ein bedeutend komplizierteres Verhalten als etwa das Wasser: Während die Doppelbande bei 1,576 bzw. 1,622 μ mit einer starken Verlagerung ihres Zentrums nach 1,449 μ geht und dort im Dampf keine Aufspaltung erkennen läßt, bleibt das Maximum von 1,775 μ liegen. Die nächste starke Bande verschiebt sich wieder bedeutend und zwar von 2,118 μ für den flüssigen Zustand nach 2,018 μ für den Dampf, ohne daß die Lage der beiden Maxima von 2,344 und 2,510 μ eine Abhängigkeit von dem Aggregatzustand erkennen läßt. Die untenstehende Tabelle gibt die gefundenen Werte und noch einmal zum Vergleich die λ-Differenzen des Wassers:

Flüssig 20°	{1,576 / 1,622}	1,775	2,118	2,344	2,510
Dampfförmig 86°	1,449	1,775	2,018	2,344	2,510
Verschiebung	0,150	—	0,100	—	—
Verschiebung des Wassers .	0,061	—	0,073	—	—

Man sieht, bei Wasser ist die kurzwellige Bande weniger verschoben als die langwellige; der Alkohol verhält sich umgekehrt: bei ihm ist die

[1]) Siehe: Das Verhalten des Wasserspektrums in dem Temperaturintervall 20 bis 220° und dem Spektralbereich 1 bis 3,2 μ (ZS. f. Phys. **74**, 460, 1932.)

kurzwellige Bande viel stärker verlagert als das Maximum von 2,118 μ, dem eine ähnliche Verschiebung zukommt wie der benachbart liegenden Wasserbande. Auch diese Messung zeigt, daß, wenn eine Verschiebung eintritt, die Banden des Dampfes bei kürzeren Wellen liegen als die der Flüssigkeit. Bei dieser Substanz war der Meßbereich auf das Gebiet oberhalb 1,8 μ beschränkt. Es sind nach Sappenfield (40) noch sechs Schwingungen im Kurzwelligen zu erwarten, die er für Zimmertemperatur bei 0,886, 0,910, 0,939, 1,022, 1,072, 1,190 μ angibt. Es haben sich bei den hier verwandten Schichtdicken nur noch zwei sehr schwache Maxima gezeigt; das eine läßt sich nur für den Dampf nachweisen und liegt in der Gegend von 1,04 μ; ein zweites zeigte sich in dem Spektrum beider Aggregatzustände bei 1,26 μ und scheint unverschoben zu sein. Dieser Bereich muß mit geeigneteren Hilfsmitteln noch untersucht werden.

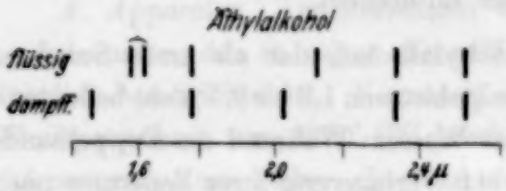


Fig. 1.

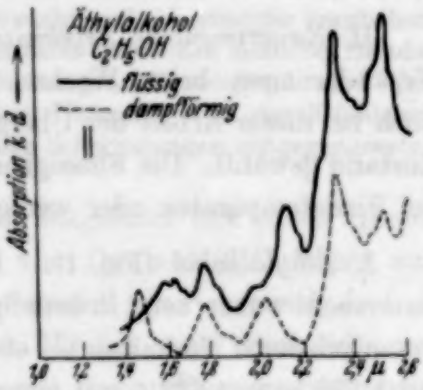


Fig. 2.

2. Ameisensäure (Fig. 2). Die Banden der Ameisensäure waren für beide Aggregatzustände erst oberhalb 1,6 μ erfaßbar und wurden bis 2,7 μ gemessen. Abgesehen von dem ersten Maximum bei 1,775 μ sind alle Banden in diesem engen Spektralbereich verschoben, und auch hier finden sich die Dampfbanden bei kürzeren Wellenlängen liegend. Wie die Tabelle zeigt, ist in diesem Falle die Verschiebung für alle drei Banden in den λ fast die gleiche, im Gegensatz sowohl zu den beiden oben aufgeführten wie den noch zu besprechenden Flüssigkeiten.

Flüssig 20°	1,775	1,962	2,187	2,457
Dampfförmig 101°	1,775	1,907	2,142	2,402
Verschiebung	—	0,055	0,045	0,055

Es sei hier noch eine Dampfbande von 2,63 μ erwähnt. Es ist möglich, daß der Knick in der Flüssigkeitskurve bei 2,64 μ die zugehörige Schwingung des anderen Aggregatzustandes ist. Auch hier würde die Verschiebung

für den Dampf nach den kürzeren λ erfolgt sein. Immerhin möchte ich nicht versuchen, genauere Werte anzugeben, da ein solcher Knick in einer Kurve der Lage nach nicht genügend definiert ist.

3. Essigsäure (Fig. 3). Die Essigsäure wurde untersucht von 0,9 bis 2,4 μ. Sie scheint sich in ihrem Verhalten mehr dem Alkohol zu nähern, indem die beiden mittleren Maxima von 1,460 und 1,940 μ im flüssigen Zustand eine Verlagerung aufweisen, während die sie einschließenden

Fig. 3.

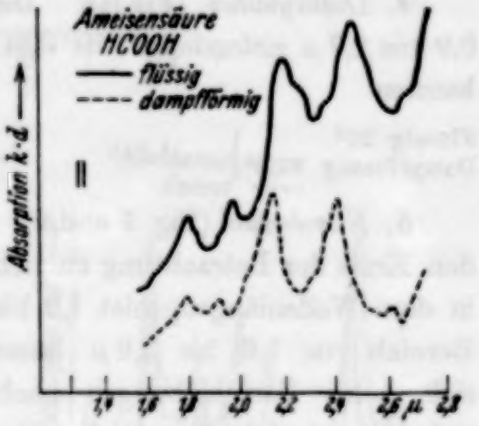


Fig. 4.

Banden von 1,190 und 2,282 μ liegen bleiben. Es wandert das Maximum von 1,460 nach 1,414 μ und dasjenige von 1,940 nach 1,883 μ. Man sieht, wie sich wieder bestätigt: Die verschobene Dampfbande liegt bei kürzeren Wellenlängen als das zugehörige Flüssigkeitsmaximum. In der Art der Verschiebung gleicht die Essigsäure dem Wasser. Sie verschiebt die kurzwellige Bande ebenfalls weniger als die langwellige, wenn auch die Differenzen kleiner bei ihr bleiben als beim Wasser.

Fig. 5.

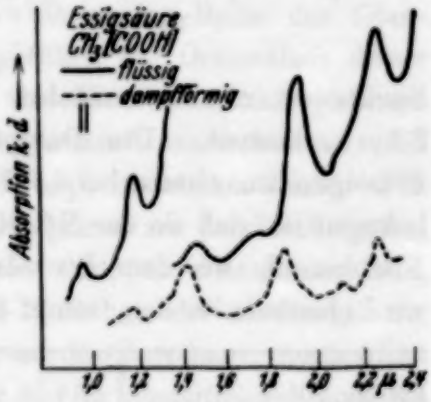


Fig. 6.

Flüssig 20°	1,190	1,460	1,940	2,282
Dampfförmig 112°	1,190	1,414	1,883	2,282
Verschiebung	—	0,046	0,057	—

Zwei weitere Maxima von 0,976 und 1,789 μ für den flüssigen Zustand konnte ich im Dampf nicht nachweisen. Das im Dampfspektrum deutlich hervortretende kleine Maximum bei 2,118 μ erscheint in der Flüssigkeitskurve nur als schwacher Knick. Soweit sich erkennen läßt, ist es unverschoben.

4. Diäthyläther (Fig. 4). Der Diäthyläther wurde im Bereich von 0,9 bis 2,7 μ untersucht. Er läßt bei keiner Bande eine Verschiebung erkennen.

Flüssig 20° / Dampfförmig 44,5°	1,215	1,444	1,775	2,361	2,475

5. Nitrobenzol (Fig. 5 und 6). Um die Schwingung der NO_2-Gruppe in den Kreis der Betrachtung zu ziehen, habe ich das Nitrobenzol untersucht in dem Wellenlängengebiet 1,0 bis 3,8 μ. Für den gesamten kurzwelligen Bereich von 1,0 bis 2,6 μ lassen sich keine Verschiebungen nachweisen. Anders liegen die Verhältnisse in dem zweiten Teil des

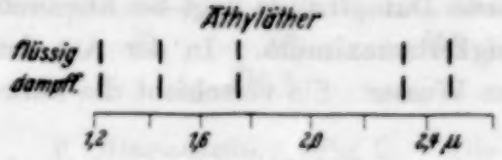


Fig. 7.

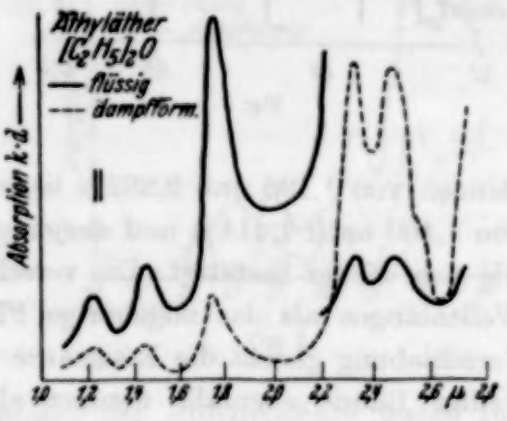


Fig.

Spektrums, wo wir zunächst eine Verschiebung der letzten Bande bei 3,5 μ erkennen. Die Dampfbande liegt bei 3,480 μ, das zugehörige Flüssigkeitsmaximum bei 3,507 μ. Diese Schwingung, von der als gesichert bekannt ist, daß sie der NO_2-Gruppe zugehört (siehe auch Fig. 6, Benzol-Nitrobenzol, wo dem Benzolspektrum die Schwingung bei 3,5 μ fehlt), wird ebenfalls für den Dampf nach kürzeren Wellenlängen verschoben.

Flüssig 20°	1,14	1,444	1,715	2,170	2,480	2,748	3,266	3,507
Dampfförmig 220° . .	1,14	1,444	1,715	2,170	2,480	2,787	3,266	3,480
Verschiebung	—	—	—	—	—	0,039	—	0,027

Ein auffallendes Verhalten zeigt das Maximum bei 2,748 μ, bei dem die Dampfbande um 0,039 μ nach längeren Wellenlängen verschoben erscheint. Allerdings muß hinzugefügt werden, daß die einzige Verschiebung, die

Dreisch bei Benzol findet, und die außerhalb seines Fehlerintervalls liegt, nämlich diejenige der Bande von 1,688 μ, ebenfalls dieses ungewohnte Verhalten zeigt.

Fig. 9.

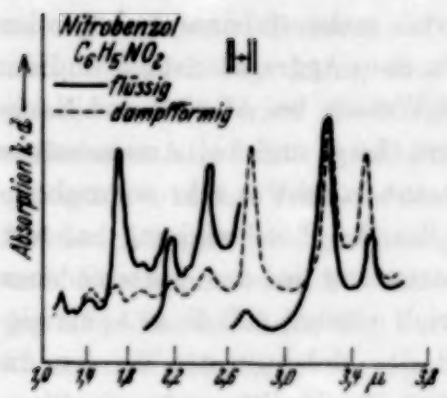


Fig. 10.

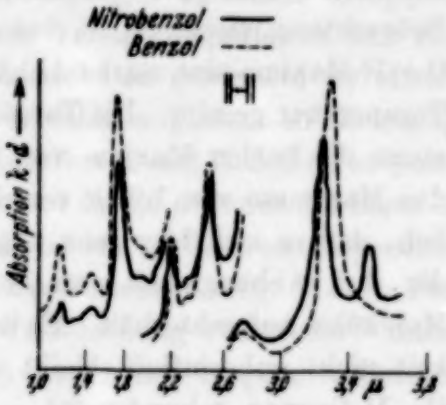


Fig. 11.

C. Diskussion der Ergebnisse. Man ist heute über das Aussehen der kurzwelligen ultraroten Spektren einer großen Anzahl Substanzen orientiert. Die Grundfrequenzen, mit denen die einzelnen Gruppen schwingen können, sind bekannt und auch mit ziemlicher Gewißheit eine Reihe der Oberfrequenzen. Es sind auch Versuche durchgeführt, die Gesamtheit dieser Banden zu erfassen unter Zuhilfenahme von Kombinationsfrequenzen. Diesen Resultaten haftet jedoch häufig eine gewisse Unsicherheit an, und sie entbehren oft einer genügend gesicherten experimentellen Basis. Für Wasser und Benzol liegen die Verhältnisse naturgemäß am durchsichtigsten, aber bei Substanzen, die sich aus mehreren Gruppen zusammensetzen, wie der Alkohol mit seiner C—H- und O—H-Bindung, oder die Essigsäure, die C—H-, C—O-, O—H-Bindung aufweist, ist die Zuordnung noch nicht weit genug vorgeschritten, um alle die Banden zu identifizieren, auf die hier das Interesse gerichtet ist. Aber vielleicht läßt sich durch einen Vergleich der hier untersuchten Spektren untereinander der Frage nach der Beteiligung der einzelnen Gruppen an den gefundenen Verlagerungen nähertreten.

Es wurde gezeigt, daß der Alkohol die Doppelbande bei 1,576 bzw. 1,622 μ und die Bande von 2,118 μ verlagert. Es ist naheliegend, diese

so stark beeinflußten Schwingungen der O—H-Gruppe zuzuordnen. Denn auch das Wasser hat bei 1,475 und 1,954 μ sich weit verlagernde Maxima, während die in Alkohol unverschobenen Banden im Wasserspektrum nicht vorhanden sind und damit vielleicht als Schwingungen der C—H-Bindung aufgefaßt werden dürfen. Ähnliches läßt sich für die Essigsäure aussagen. Auch hier sind zwei Maxima bei 1,460 und 1,940 μ verlagert, der Rest der Banden bleibt liegen. Wir können also auch für diesen Fall annehmen, daß die O—H-Gruppe der Träger der Verlagerung ist, während die C—H-Bindung unbeteiligt bleibt. Wenn ich die Arbeit von Collins[1]) mit in die Betrachtung ziehe, so ist für die Lage von sechs aufeinanderfolgenden O—H-Maxima eine starke Abhängigkeit von dem Aggregatzustand und der Temperatur gezeigt. Die Tatsache, daß bei Wasser, bei Alkohol und Essigsäure die beiden Maxima von rund 1,5 und 2,0 μ und bei Ameisensäure das Maximum von 1,96 μ verschoben erscheint, macht es sehr wahrscheinlich, daß es sich hier ganz allgemein um die O—H-Schwingung handelt, die ihre Abhängigkeit von dem Aggregatzustand in den verschiedenen Molekülen aufrechterhält. Es ist aber zugleich gezeigt, daß diese Abhängigkeit nicht unbeeinflußt bleibt von der Art des Molekülrestes, an den die O—H-Gruppe gebunden ist. Wie aus der Beschreibung der Spektren hervorgeht, wird die Bande von 1,475 μ bei Wasser z. B. um 0,061 μ, die entsprechende Bande bei Alkohol sehr stark um 0,15 μ, bei der Essigsäure nur um 0,046 μ und bei der Ameisensäure um 0,055 μ verlagert. Dieselbe Ungleichmäßigkeit ergibt sich für die anderen Schwingungen.

Eine Besonderheit zeigt die Ameisensäure. Zwar verschiebt auch sie, wie erwähnt, eine Bande bei 1,96 μ, aber dazu eine dieser sehr benachbarte Schwingung in 2,187 μ und außerdem diejenige von 2,457 μ. Gerade diese letzte Bande finden wir bei keiner der anderen Substanzen beeinflußt. Der Alkohol läßt sowohl die Bande bei 2,344 μ wie diejenige von 2,510 μ unverschoben. Die Essigsäure zeigt für den flüssigen Zustand wie für den Dampf ein entsprechendes Maximum bei 2,282 μ, und der Äther verschiebt weder die Bande von 2,361 μ noch die von 2,475 μ. Wollen wir aus dem Fehlen einer Schwingung bei 2,3 bis 2,5 μ im Wasserspektrum darauf schließen, dieses Maximum gehöre der C—H-Gruppe an, so wäre durch diese Messung fernerhin gezeigt, daß neben der O—H-Gruppe unter entsprechenden Bedingungen auch die C—H-Gruppe einer Verschiebung fähig ist.

Daß die C—H-Schwingung diesen Effekt zeigen kann, beweist die oben erwähnte Messung von Dreisch an Benzol, bei dem sich die Bande von

[1]) J. R. Collins, Phys. Rev. (2) **26**, 771—779, 1925.

1,688 μ verlagert, und meine Messung an Nitrobenzol, wo dasselbe zwar nicht für diese Bande, wohl aber für das Maximum 2,748 μ eintritt. Hier wird die Sache nun noch komplizierter, weil in diesen beiden zyklischen Verbindungen die Verlagerung im entgegengesetzten Sinne erfolgt: die Dampfbande liegt bei längeren Wellen als die zugehörige Bande der Flüssigkeit. Die Messungen an Nitrobenzol liefern auch für die Nitroschwingung bei 3,507 μ eine Verlagerung, die wieder nach kürzeren Wellenlängen für den Dampf geht.

Daß eine solche Zuordnung von Schwingungen spezieller Gruppen zu den gegebenen Banden auf Grund dieses Verlagerungseffektes nur ein erster Versuch sein kann, eine gewisse Übersicht zu gewinnen, ist offensichtlich. Daß ferner die Richtung einer Verschiebung nicht so eindeutig aufzufassen ist, wird in einer Arbeit von D. McAlister und H. J. Unger[1]) angezeigt. Die beiden Verfasser messen die 1,1- und die 1,6 μ-Bande des Benzols für den flüssigen und gasförmigen Zustand, beides bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck. Ihre effektive Spaltbreite beträgt 6 Å. Für die 1,1 μ-Bande finden die Verfasser eine Verschiebung von 28 cm^{-1} nach kürzeren Wellenlängen für den Dampf. Bei ihrer hohen Dispersion können sie in dem 1,6 μ-Bereich 20 Linien erkennen. Es ist nun sehr interessant, daß hier zwei Verschiebungen gefunden werden, eine von 18 cm^{-1} und eine wieder von 28 cm^{-1}, die sich ungefähr gleichmäßig auf die 20 Linien verteilen sollen, und die ebenfalls für den Dampf nach kürzeren Wellen gehen. Leider liegen diese Resultate erst in kurzem Bericht vor.

Zusammenfassung. Es wird das Rotationsschwingungsspektrum von Äthylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure, Äthyläther und Nitrobenzol für den flüssigen und dampfförmigen Zustand untersucht und die Spektren werden miteinander verglichen. Alkohol, Ameisensäure, Essigsäure und Äther werden im Gebiet von 1 bis 2,8 μ untersucht. Innerhalb der Spektren ein und derselben Substanz erscheinen manche Banden beeinflußt, während andere den Effekt nicht zeigen. Vorwiegend sind Verschiebungen nach höheren Frequenzen bei dem Übergang von der Flüssigkeit zum Dampf, jedoch verhalten sich einige wenige Schwingungen der zyklischen Verbindungen entgegengesetzt. Die Größe der Verlagerung schwankt zwischen 0,03 und 1,5 μ (Alkohol).

Es wird versucht, die Banden einzelnen Gruppen zuzuordnen.

Außerdem ist der Arbeit ein Literaturverzeichnis beigegeben, das die Arbeiten auf ultrarotem Gebiet nach Möglichkeit berücksichtigt. Bezüglich

[1]) D. McAlister u. H. J. Unger, Phys. Rev. (2) **36**, 1799, 1930.

der Arbeiten über den Ramaneffekt sei auf die Zusammenstellung bei K. W. F. Kohlrausch, „Der Smekal-Raman-Effekt", verwiesen. Die Frage nach der Kernfrequenz tritt bei den Arbeiten aus dem ultravioletten Spektralgebiet nicht genügend in den Vordergrund, um hier erwähnt werden zu müssen.

Ich möchte den Herren Prof. Konen und Prof. Pflüger für ihre Förderung und die Bereitstellung der Apparate danken, ebenso Herrn Dr. Dreisch für seine Hilfe und Bereitwilligkeit. Ferner sei der Studienstiftung des Deutschen Volkes mein besonderer Dank ausgesprochen, die mir die Vollendung der vorliegenden beiden Arbeiten ermöglichte.

Literaturverzeichnis.

I. Benzol.

1. L. Puccianti, Phys. ZS. **21**, 49—52, 494—497, 1899/1900.
2. W. W. Coblentz, Investigation of Infrared Spectra. Washington 1905.
3. Derselbe, Scient. Pap. Bur. of Stand. Nr. 418, 1921.
4. V. Henri u. Frl. Honegger, Journ. de phys. **3**, 198, 1922.
5. J. E. Purvis, Cambridge Phil. Soc. **21**, 556, 1923.
6. Ch. F. Meyer u. D. W. Bronk, Phys. Rev. **21**, 712, 1923.
7. G. B. Bonino, Gazz. Chim. Ital. **53**, 267, 1923.
8. V. Henri, C. R. **176**, 1142, 1923.
9. Th. Dreisch, ZS. f. Phys. **30**, 200—216, 1924.
10. L. Marton, ZS. f. phys. Chem. **117**. 97—128, 1925.
11. Ch. F. Meyer, D. W. Bronk, A. Levin, Journ. Opt. Soc. Amer. **15**, 257, 1927.
12. J. Barnes u. W. H. Fulweiler, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 2034, 1927.
13. E. Pettit, Astrophys. Journ. **66**, 43—58, 1927.
14. J. Barnes, Phys. Rev. **29**, 922, 1927.
15. J. Barnes u. W. H. Fulweiler, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 1033, 1928.
16. Dieselben, Journ. Opt. Soc. Amer. **15**, 331, 1927.
17. J. Barnes, Phys. Rev. **31**, 706, 1928.
18. J. W. Ellis, ebenda **32**, 906—912, 1928.
19. Derselbe, ebenda S. 324.
20. J. Barnes u. W. H. Fulweiler, ebenda S. 618—623.
21. J. F. Daugherty, ebenda **34**, 1549, 1929.
22. J. Barnes u. W. H. Fulweiler, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 1750, 1929.
23. R. B. Barnes, Phys. Rev. **35**, 1524—1532, 1930.
24. R. B. Barnes, ebenda **36**, 296, 1930.
25. Sister Magna Werth, ebenda **36**, 1096, 1930.
26. Fred S. Brackett u. Urner Liddel, Phys. Rev. (2) **37**, 108, 1931.

II. Nitrobenzol.

27. W. W. Coblentz, Investigations of Infrared Spectra. I. Washington 1905.
28. J. Lecomte, C. R. **183**, 27, 1926.
29. E. K. Plyler u. Th. Burdine, Phys. Rev. **35**, 605—612, 1930.

III. Äthylalkohol.

30. W. Abney u. B. Festing, Phil. Trans. **172**, 887, 1881; Proc. Roy. Soc. London (A) **31**, 416, 1881.
31. L. Puccianti, Phys. ZS. **1**, 49—52, 494—497, 1899/1900; Nuovo Cim. (9) **11**, 241, 1900.
32. V. Henri, Études de Photochemie 1919.
33. Ch. F. Meyer u. D. W. Bronk, Phys. Rev. **21**, 712, 1923.
34. W. Weniger, ebenda **31**, 388—420, 1910.
35. G. B. Bonino, Gazz. Chim. Ital. **53**, 575, 1923.
36. G. B. Bonino, ebenda **56**, 286, 296, 1926.
37. Derselbe, ebenda **58**, 315, 1928.
38. A. W. Smith u. C. E. Boord, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1512, 1926.
39. Ch. F. Meyer, D. W. Bronk, A. Levin, Journ. Opt. Soc. Amer. **15**, 257, 1927.
40. J. W. Sappenfield, Phys. Rev. **33**, 37—47, 1929.
41. E. K. Plyler, ebenda S. 1092.
42. E. K. Plyler u. Th. Burdine, ebenda **35**, 605—612, 1930.

IV. Äther.

43. W. W. Coblentz, Investigations. Washington 1905. S. 49.
44. H. Rubens u. H. v. Wartenberg, Phys. ZS. **12**, 1082, 1911.
45. L. Puccianti, ebenda **1**, 494—497, 1900.
46. Ch. F. Meyer u. D. W. Bronk, Phys. Rev. **21**, 712, 1923.
47. J. W. Ellis, ebenda **23**, 48—62, 1924.
48. A. W. Smith u. C. E. Boord, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1512, 1926.
49. Ch. F. Meyer, D. W. Bronk, A. Levin, Journ. Opt. Soc. Amer. **15**, 257, 1927.
50. J. W. Ellis, Journ. Amer. Chem. Soc. **15**, 1334, 1929.

V. Ameisensäure.

51. W. Weniger, Phys. Rev. **31**, 388, 1910.
52. L. Harris, Nature **118**, 482, 1926.

VI. Essigsäure.

53. A. Bielecki u. V. Henri, Ber. Chem. Ges. **45**, 2819, 1912.
54. V. Henri, Études de Photochemie. Paris 1919.
55. W. H. Bennet u. F. Daniels, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 50, 1927.

Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle. III.

Orientierungsabhängigkeit der Zugfestigkeit trockener und bewässerter Steinsalzkristalle.

Von **Gustav Friedrich Sperling** in Halle a. S.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1931.)

An natürlichen Steinsalzkristallen mit stets einschariger Dodekaedertranslation werden Trocken- und Bewässerungsversuche angestellt, die in beiden Fällen gleiche Streckgrenzen und übereinstimmenden Translationsmechanismus ergeben. Das Sohnckesche Normalspannungsgesetz bezüglich der Würfelreißebenen gilt bei den Zugrichtungen [100], [110], [111] im Trockenversuch mit ziemlicher Annäherung, im Bewässerungsversuch exakt für alle in einer Würfelebene gelegenen Zugrichtungen. Die Trocken-Grenznormalspannung nimmt mit steigender Verformungsgeschwindigkeit ab. Die Bewässerungs-Grenznormalspannung ist unabhängig vom Anfangsquerschnitt, vom Ablösungsgrad, von der Belastung und von der Wärmevergangenheit der Kristallstäbchen; sie hängt ab von der geometrischen Ablösungsform, die durch Ablösung bei stetig gehobenem Wasserspiegel verändert werden kann. — Die Festigkeitseigenschaften des bewässerten Salzes unterscheiden sich wesentlich nur in quantitativer Hinsicht von jenen des unbewässerten Salzes und sind auf normale Verformungs- und Verfestigungsvorgänge zurückzuführen.

§ 1. Aufgabe. Die bedeutende *Zunahme der Plastizität und Zugfestigkeit bewässerter Salzkristalle* ist in ausreichend systematischer Weise bisher nur für *Zug senkrecht zur Würfelspaltebene* untersucht worden[1]). Die stärkste Ablösung der Kristallstäbchen fand hierbei im Niveau eines ruhenden Wasserspiegels statt; wird der Ort der größten Querschnittsverminderung in das Innere der Flüssigkeit verlegt, dann tritt eine merkliche Steigerung der Zugfestigkeit auf, wobei die Benutzung verschiedener Lösungsmittel bisher keine Verschiedenheiten erkennen ließ[2]). Bei diesem Stand der Klärung des Einflusses der Versuchsbedingungen schien es wünschenswert, die Kohäsionseigenschaften bewässerter Salzkristalle noch für *andere Zugrichtungen* als die Würfelnormale festzustellen. Derartige Versuche wurden bereits von Schmid und Vaupel angestellt[3]), jedoch sind es praktisch nur Einzelversuche, so daß für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse keine Gewähr vorhanden ist. Schon die systematischen Zugversuche parallel zur Würfelnormale haben gezeigt, daß zur Gewinnung eines verläßlichen Zahlenmaterials eine größere Anzahl von Versuchen mit genau überein-

---

[1]) I. Teil dieser Untersuchungen: U. Heine, ZS. f. Phys. **68**, 591, 1931.
[2]) II. Teil dieser Untersuchungen: E. Rexer, ebenda **72**, 613, 1931.
[3]) E. Schmid u. O. Vaupel, ebenda **56**, 308, 1929.

stimmenden Versuchsbedingungen erforderlich ist. Wie bei den Heineschen Versuchen wird auch im folgenden das Hauptgewicht darauf gelegt, ein möglichst einwandfrei reproduzierbares Zahlenmaterial zu gewinnen.

Für ein Verständnis der Bewässerungsplastizität ist die Feststellung von Beziehungen zu dem Festigkeitsverhalten des trockenen Kristallmaterials besonders wünschenswert. Die im Bewässerungsversuch geprüften Kohäsionseigenschaften wurden daher auch an den unbewässerten Kristallen bestimmt. Sämtliche Trocken- und Bewässerungsversuche wurden hierzu an Stäbchen ausgeführt, die *einem* großen, möglichst vollkommenen Kristallblock entnommen waren. Zwei derartige Steinsalzblöcke (Nr. 8 II und 8 III) standen für diese Versuche zur Verfügung, ein dritter (Nr. 8 I) wurde für die Vorversuche an unbewässertem Material benutzt. Für die Beschaffung des wertvollen Kristallmaterials sind wir dem Salzwerk Heilbronn in Württemberg sehr zu Dank verpflichtet.

I. Plastizität und Zugfestigkeit unbewässerter Steinsalzkristalle.

§ 2. Mechanische Anisotropie der Würfelspaltstäbchen. Die in dieser Arbeit untersuchten Kristallstäbchen wurden sorgfältig zentriert, in konisch ausgebohrte Aluminiumfassungen (mit Siegellack) eingekittet, in die Zugvorrichtung frei drehbar eingehängt und schließlich knick- und erschütterungsfrei belastet. Die stetige Belastungssteigerung der Trockenversuche wurde in bekannter Weise[1]) mittels Hebelübertragung und Schwimmer reguliert. Die Länge der Stäbchen betrug etwa 14 mm, die Kristallquerschnitte waren bei den Trockenversuchen meist zwischen 4 und 8 mm^2 gewählt, die normale Belastungsgeschwindigkeit betrug etwa 10 g/mm^2 sec. Zur Berechnung mittlerer Versuchswerte waren stets fünf bis zehn brauchbare Einzelwerte verfügbar.

Die Ergebnisse aller mit Würfelspaltstäbchen angestellten Trockenversuche sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Aus jedem der drei Kristallblöcke wurden Stäbchen gespalten, deren Längsachsen je einer der drei verschiedenen Würfelnormalen entsprachen. Die *Zugfestigkeiten* dieser drei Arten von Würfelstäbchen stimmen im allgemeinen *nicht* miteinander überein, insbesondere beim Block Nr. 8 II. Die an den spiegelnden Seitenflächen auftretende Translationsstreifung bedeckt bei Stäbchen gleicher Orientierung stets das gleiche Flächenpaar, das für jede der drei Stäbchenarten in Tabelle 1 angegeben ist. Das Kristallmaterial weist demnach bevorzugte Translationssysteme auf, obwohl, rein geometrisch betrachtet,

[1]) F. Blank, ZS. f. Phys. **61**, 727, 1930.

zu jeder Würfelnormale vier gleichberechtigte Rhombendodekaeder-Gleitebenenscharen gehören würden. Die Verformung der Stäbchen erfolgt also nicht durch vierfache Gleitung, sondern durch einschariges Gleiten oder abwechselnde Gleitung nach zwei einander senkrecht durchkreuzenden Gleitsystemen; insbesondere das Bestehen einschariger Gleitung mit der Würfelflächendiagonale als Gleitrichtung wurde durch Betrachtung der besonderen Anordnung der Translationsstreifen auf dem betreffenden Flächenpaar festgestellt, sowie durch nachträgliche Prüfung in durchfallendem polarisiertem Licht. Bei den Stäbchen der Orientierung [010] des Blockes Nr. 8 III traten auf allen vier Begrenzungsflächen Translationsstreifen auf, so daß hier mehrfache abwechselnde Gleitung vorlag.

Das untersuchte natürliche Kristallmaterial verhält sich nach dem Vorstehenden für Zug senkrecht zur Würfelebene sowohl *hinsichtlich der Gleitebenenbildung als der Zugfestigkeit anisotrop*, entsprechend den deutlichen Unterschieden in der Güte der Spaltbarkeit nach den drei Hauptspaltrichtungen; ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der Würfelebene geringster Kohäsion und dem am meisten bevorzugten Translationssystem scheint indes nicht vorhanden zu sein. Andererseits wird die Zugfestigkeit durch die vorangegangene Translation jedenfalls maßgebend beeinflußt, da die an den gerissenen Stäbchen auftretenden Anrisse stets von dem mit Translationsstreifen bedeckten Paar von Seitenflächen ausgehen. Die größte Zahl von Anrissen fand sich bei den Stäbchen des Blockes Nr. 8 I, welcher die kleinste mittlere Zerreißfestigkeit besitzt.

Tabelle 1.

Streckgrenze, Zugfestigkeit und Translationsstreifung von Heilbronner Na Cl-*Würfelspaltstäbchen. Zug parallel zu den drei Würfelnormalen, Trockenversuch, Belastungsgeschwindigkeit* $\sim 10\,g/mm^2$ sec.

Na Cl Nr.	Streckgrenze in g/mm² Zug || [100]	Zugfestigkeit in g/mm² bei Zug parallel [100]	[010]	[001]	Flächen mit Translationsstreifung bei Zug parallel [100]	[010]	[001]
8 I	—	335 ± 16	347 ± 14	366 ± 15	(001)	(100)	(100)
8 II	307 ± 21	432 ± 15	458 ± 12	479 ± 16	(010)	(100) (100)>(001)[1]	(010)
8 II getempert	131 ± 10	238 ± 22	—	—	(010)>(001)	—	—
8 III	359 ± 2	415 ± 11	419 ± 9	397 ± 17	(010)	(100) (001)	(100)
8 III getempert	139 ± 8 [2]	—	—	~ 260	—	—	(100) (010)

[1]) Ungetempert, besonders geringe Belastungsgeschwindigkeit (§ 3).
[2]) Zugrichtung parallel [001].

Die Bestimmung der *Streckgrenze* als jene Spannung, bei der die ersten Translationsstreifen sichtbar werden, ist nur für Würfelstäbchen *einer* bestimmten Orientierung ausgeführt worden. Beim Vergleich mit den entsprechenden Daten von Blank[1]) zeigt sich, daß Block Nr. 8 II eine verhältnismäßig tief gelegene Streckgrenze besitzt: andererseits liegen die von Blank für Heilbronner Steinsalz („Nr. 8") bestimmten Werte der Streck- und Zerreißgrenze (290 bzw. 328 g/mm²) absolut genommen wesentlich niedriger als die in Tabelle 1 angeführten Ergebnisse. Wie schon die Verschiedenheit der hier untersuchten Kristallblöcke (Tabelle 1), sowie die Prüfung weiteren Heilbronner Materials (Tabelle 2) ergeben haben, können die Kohäsionsgrenzen von optisch vollkommenem Steinsalz gleicher Fundstelle demnach sehr verschieden sein.

Die bei 600° C durch 6 Stunden *getemperten* Würfelspaltstäbchen ergaben gut reproduzierbare Streckgrenzen, hingegen, insbesondere bei Block Nr. 8 III, eine sehr große Streuung der Zerreißwerte, so daß eine sichere Mittelbildung bei Block Nr. 8 III (Höchstwert 418 g/mm²) nicht möglich war. Ebenso wie bei den ungetemperten Stäbchen liegen die Kohäsionsgrenzen des getemperten Materials merklich höher als bei dem Blankschen Heilbronner Steinsalz. Das Auftreten von Translationsstreifen auf beiden Seitenflächenpaaren der getemperten Stäbchen zeigt, daß die Unterschiede der verschiedenen, geometrisch gleichberechtigten Translationssysteme durch die Wärmebehandlung deutlich verringert werden.

§ 3. Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit auf die Trockenfestigkeit der Würfelspaltstäbchen. Für Stäbchen des Blockes Nr. 8 II mit der Orientierung [010] wurden Zugversuche mit stark verschiedenen Belastungsgeschwindigkeiten angestellt. Bei 100 g/mm² sec ergab sich eine Zugfestigkeit von 456 ± 13 g/mm², wobei nur auf dem Flächenpaar (100) Translationsstreifen auftraten. Mit 3,5 g/mm² sec betrug die mittlere Zugfestigkeit 460 ± 12 g/mm², die Translationsstreifung war auf allen vier Seitenflächen gleichmäßig ausgebildet. Offenbar begünstigt die geringere Versuchsgeschwindigkeit eine Betätigung aller geometrisch gleichberechtigten Translationssysteme. Die mechanische Verschiedenheit von Translationssystemen kann demnach außer auf Unterschieden ihrer Grenzschubspannungen[2]) auch auf *Verschiedenheiten ihrer zeitlichen Ausbildung* be-

[1]) F. Blank, a. a. O.

[2]) Vgl. die von A. Edner, ZS. f. Phys. **73**, 623, 1932, an Na Cl-Schmelzflußkristallen ausgeführten Zugversuche, welche mit den vorliegenden Trockenversuchen an natürlichem Kristallmaterial mancherlei gemeinsame Züge aufweisen.

ruhen. Die geringe Erhöhung der Zugfestigkeit der langsam verformten Stäbchen könnte für eine stärkere Verfestigung sprechen, liegt jedoch noch innerhalb der Fehlergrenzen.

Für Zerreißversuche mit noch größeren Unterschieden der Belastungsgeschwindigkeiten (100 bzw. 0,5 g/mm² sec) stand leider nur ein sehr viel weniger homogenes Heilbronner Kristallmaterial zur Verfügung (Nr. 8 IV), das sonst zu keinen weiteren Versuchen Verwendung fand. Wegen der ungewöhnlich starken individuellen Verschiedenheiten der Versuchsstäbchen muß ihre gegenseitige räumliche Lage im ursprünglichen Block zur Beurteilung der Ergebnisse mit herangezogen werden. Die Anordnung der Tabelle 2 entspricht direkt dem Grundriß der beiden Blockhälften, deren Stäbchen im einen Falle sogleich nach dem Spalten, im anderen erst nach dreitägigem Aufenthalt im evakuierten Exsikkator untersucht wurden. Man sieht insbesondere im letzteren Falle, daß die Zugfestigkeit der rasch verformten Stäbchen (*kursive* Ziffern) deutlich kleiner als jene der benachbarten langsam belasteten Stäbchen gefunden wird, was tatsächlich einer stärkeren Verfestigung bei langsamerer Verformung entspricht.

Tabelle 2.

Verteilung der Zugfestigkeiten (g/mm²) *rasch und* langsam *verformter Würfelspaltstäbchen über den Grundriß der Kristallblöcke* (NaCl Nr. 8 IV).

a) Unmittelbar nach dem Spalten.

323	*261*	293	*494*
274	248	—	327
479	*363*	298	*218*
299	450	*176*	286

b) Nach dreitägiger Trocknung der Spaltstäbchen.

336	*222*	298	*278*
252	408	*216*	343
291	*256*	302	*263*
264	456	*274*	315

Um eine nähere Vorstellung von dem *zeitlichen* Charakter der Verformungserscheinungen zu gewinnen, wurde die Einkittung der Würfelspaltstäbchen in die Fassungen mit dem genügend starren Wismut vorgenommen und die Verlängerung während und nach der Belastung mittels einer 7000fach vergrößernden Spiegelanordnung sichtbar gemacht. Die Belastungen wurden in Zwischenräumen von 3 Minuten sehr rasch (100 g in 10 Sekunden) gesteigert und die Wanderung des Lichtzeigers beobachtet. Diese verlief gleichförmig bis zu einer bestimmten Spannung, die noch unterhalb der durch das Sichtbarwerden der Translationsstreifung definierten Streckgrenze gelegen ist. Oberhalb der genannten Grenzspannung setzt

einige Sekunden nach Vornahme der Belastungssteigerung eine starke Beschleunigung der Wanderung des Lichtzeigers ein, auf die schließlich wieder eine Verlangsamung bis zu praktischem Stillstand der Bewegung folgt (Fig. 1a); die hierbei auftretende plastische Längenzunahme beträgt größenordnungsmäßig etwa 0,05%. Dieser typische Verlauf blieb bis zu einer bestimmten Maximalbelastung innerhalb der Beobachtungsdauer (3 Minuten) qualitativ unverändert; dann aber zeigte sich, daß die Bewegung nach ihrer Verlangsamung nicht mehr zum Stillstand kam, sondern nach einer gewissen Zeit — z. B. 2 bis 4 Minuten später — wieder sehr rasch zunahm, wobei der Kristall dann ausnahmslos riß (Fig. 1b). Das gleiche Verhalten ergab sich in einem Falle geringerer Belastung nach Ablauf

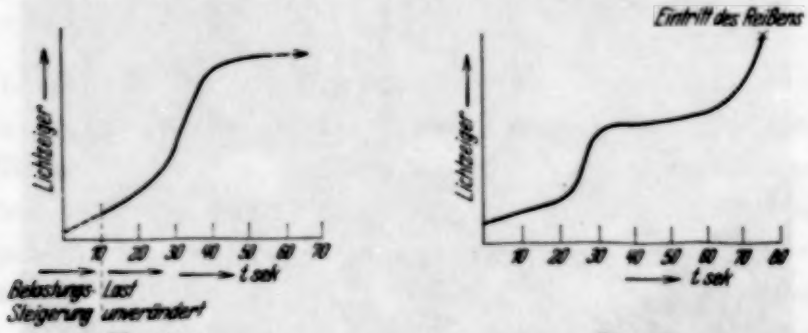


Fig. 1a. Fig. 1b.

Zeitliche Veränderung der plastischen Verlängerung von Steinsalz-Würfelspaltstäbchen in Zimmertemperatur bei verschieden hoher konstanter Belastung.

einer Versuchsdauer von etwa 30 Minuten. Offenbar liegt eine *Ermüdungs*erscheinung von der Art einer Überschreitung einer „Dauerstandfestigkeit" (*Dauerzugfestigkeit*) vor, zumal die Mitwirkung etwaiger unbeabsichtigter Erschütterungen des Systems weder direkt noch an der Wanderung des Lichtzeigers zu erkennen war. Versuche ähnlicher Art an Aluminiumeinkristallen sind nach Abschluß dieser Arbeit von Hanson und Wheeler bekanntgemacht worden[1]); in diesem Falle *fehlt* jedoch die anfängliche langsamere Längenzunahme nach vorgenommener Belastungssteigerung: die rasche Dehnung fällt zeitlich mit dem Belastungsvorgang zusammen.

§ 4. Dodekaeder- und Oktaederstäbchen. Brauchbare Steinsalzstäbchen mit einer zur Rhombendodekaedernormale parallelen Längsrichtung wurden aus Platten gespalten, die aus dem Kristallblock mittels einer Gehrungssäge parallel zu einer Dodekaederebene geschnitten waren. Stäbchen mit einer Oktaedernormale als Längsachse wurden aus ebensolchen Platten herausgesägt. Auf die individuelle Orientierung dieser Platten zu den früher

[1]) D. Hanson u. M. A. Wheeler, Journ. Inst. Met. 45, 229, 1931.

besonders unterschiedenen drei Hauptspaltrichtungen wurde bei diesen Versuchen kein Gewicht gelegt. Die Dodekaederstäbchen waren demnach seitlich von je einem Paar von Würfel- und Dodekaederflächen begrenzt, die Oktaederstäbchen von einem Dodekaederebenenpaar und einem dazu senkrechten Flächenpaar. Die gesägten Flächen wurden mit feinem Schmirgelpapier abgeschliffen, sodann mit Wiener Kalk und Aceton poliert. Es wurden nur makroskopisch einwandfreie Stäbchen benutzt.

Wie bereits Schmid und Vaupel gezeigt haben, ist bei Oktaederstäbchen für Zug in der Längsrichtung eine Translation nach Dodekaederebenen unmöglich, sofern das Schmidsche Schubspannungsgesetz zutrifft.

Fig. 2.
Mikroskopaufnahme der Translationsstreifung auf der Würfelebene eines getemperten Steinsalz-Dodekaederstäbchens. Unteres Reißstück des in Fig. 3 links unten abgebildeten Stäbchens; seitliche Begrenzung: zwei Würfelreißebenen. Würfelebene zur Bildebene geneigt. Vergrößerung 43fach.

In der Tat wurde hier keinerlei Translationsstreifung beobachtet. Bei den Dodekaederstäbchen sind ähnlich wie bei den Würfelstäbchen vier Dodekaederebenen geometrisch gleichberechtigt, die aber hier zu vier wohlunterscheidbaren Translationsstreifungen Veranlassung geben müßten. Die Versuche zeigten an *getemperten* Dodekaederstäbchen (Nr. 8 III) sowohl auf den seitlichen Würfelspaltebenen als auch auf den polierten Dodekaederebenen gut sichtbare Translationsstreifen; bei ungetemperten Stäbchen (Nr. 8 II) konnten sie nur auf den Würfelebenen mit Sicherheit erkannt werden. Die Würfelebenen trugen *ein* zur Stäbchenkante unter 45° geneigtes Streifensystem (Fig. 2), die Dodekaederebenen *ein* dazugehöriges, unter 30° geneigtes Streifensystem. Wie bei Zug senkrecht zur Würfelebene findet demnach auch für Zug senkrecht zur Dodekaederebene am Heilbronner Steinsalz *nur einscharige Dodekaedergleitung* statt.

Tabelle 3.

Zugfestigkeit und Grenznormalspannung von Heilbronner Steinsalz für verschiedene Zugrichtungen. Trockenversuch, Zimmertemperatur, Belastungsgeschwindigkeit ~ 10 g/mm² sec.

NaCl Nr.	Vorbehandlung	Zugfestigkeit in g/mm² für Zug parallel			Grenznormalspannung für Zug parallel			Normalspannungsverhältnis	
		[100]	[110]	[111]	[100]	[110]	[111]		
8 II	ungetempert	432–479	1060 ± 95	1216 ± 58	~ 456	530	405	1 : 1,16 : 0,89	Mittelwerte
8 III	getempert, 600° C, 6 St.	~ 260	1043 ± 88	1286 ± 64	~ 260	521	429	1 : 2,0 : 1,65	Mittelwerte
8 III	getempert, 600° C, 6 St.	418	1135	1346	418	563	449	1 : 1,34 : 1,07	Höchstwerte

Die bei den Versuchen erhaltenen Zugfestigkeiten sind in Tabelle 3 mit den hierzu vergleichbaren Daten der Tabelle 1 vereinigt worden. Vor allem fällt auf, daß die Zugfestigkeit getemperter und ungetemperter Dodekaeder- bzw. Oktaederstäbchen offenbar nicht wesentlich verschieden ist, wogegen bei den Würfelstäbchen durch das Tempern ein sehr erheblicher Festigkeitsabfall aufgetreten war (Tabelle 1). Die Versuche mit getemperten Stäbchen wurden ursprünglich in der Absicht ausgeführt, die bei der Herstellung der Dodekaeder- und Oktaederstäbchen unvermeidliche Bearbeitungsverfestigung auszuschalten. Diese Verfestigung scheint beim vorliegenden Material keine allzu große Rolle zu spielen, dagegen bedeutet das Tempern für die hier untersuchten Würfelstäbchen offensichtlich eine empfindliche Schädigung, wie der sehr unsichere Mittelwert ihrer Zugfestigkeit gegenüber dem bereits erwähnten Höchstwert zeigt.

Die Reißflächen aller Dodekaeder- und Oktaederstäbchen erwiesen sich im Einklang mit den bisherigen Beobachtungen als Würfelebenen oder aus Würfelebenen zusammengesetzte Bruchflächen (Fig. 3). In der Tabelle 3 sind demgemäß auch die Normalspannungskomponenten der Reißebenen angeführt. Im Sinne des von Sohncke vermuteten *Normalspannungsgesetzes* sollten diese Größen für beliebige Zugrichtungen miteinander übereinstimmen. Das ist nur bei den ungetemperten Stäbchen des Blockes Nr. 8 II angenähert der Fall, bei den getemperten des Blockes Nr. 8 III auch dann nur sehr unbefriedigend, wenn man an Stelle der Mittelwerte die Höchstwerte zugrunde legt. Für das Normalspannungsverhältnis im Falle der drei Zugrichtungen [100], [110] und [111] fand Sohncke 1 : 1,00 : 0,71; aus Daten von Sella und Voigt berechnet sich 1 : 1,01 : 1,09,

Schmid und Vaupel erhielten 1 : 1,12 : 1,17[1]). Abweichungen ähnlichen Ausmaßes von den Erwartungen des Normalspannungsgesetzes, wie die hier an ungetemperten Stäbchen gefundenen, sind demnach auch bei den älteren Versuchen aufgetreten und könnten mit der wechselnden Güte des Kristallmaterials in Verbindung gebracht werden. Die vorliegenden Ergebnisse können somit zur rein empirischen Frage nach der exakten Gültigkeit des Normalspannungsgesetzes nichts Wesentliches beitragen, dagegen ermöglichen sie den angestrebten Vergleich mit den Resultaten der Bewässerungsversuche (§ 9). Für eine exakte Überprüfung des Sohnckeschen Gesetzes dürfte Steinsalz im Trockenversuch keinen besonders geeigneten Stoff darstellen; es ist notwendig, ein Kristallmaterial mit gut reproduzierbaren mechanischen Eigenschaften aufzufinden, das eine Beseitigung der Bearbeitungsverfestigung durch Tempern ohne störende Nebeneffekte zuläßt[2]).

Fig. 3.
Reißstücke trocken gedehnter Dodekaederstäbchen (linke Bildhälfte) und Oktaederstäbchen (rechte Bildhälfte). Heilbronner Steinsalz, Zimmertemperatur.

Die Sohnckesche Normalspannungshypothese ist ursprünglich als ein *Festigkeitsgesetz absolut spröder Kristalle* eingeführt worden, welche Voraussetzung die genannten älteren Autoren bei homogen verformtem, unbewässertem Steinsalz in Zimmertemperatur auch tatsächlich als erfüllt betrachteten. Durch die oben neuerlich belegte Dodekaedertranslation bei Würfelstäbchen[3]) und den hier erstmaligen Nachweis der Dodekaedertranslation bei Dodekaederstäbchen erscheint aber eine vorangehende

[1]) L. Sohncke, Pogg. Ann. **137**, 177, 1869; A. Sella u. W. Voigt, Wied. Ann. **48**, 636, 1893; hierzu E. Schmid, Proc. Int. Congr. Appl. Mech. Delft 1924, S. 342; E. Schmid u. O. Vaupel, a. a. O.

[2]) Derartige Versuche an synthetischen KCl-Kristallen wurden seither von W. Schütze ausgeführt und werden demnächst an dieser Stelle veröffentlicht.

[3]) Vgl. dazu F. Blank, a. a. O.; A. Edner, a. a. O.

plastische Verformung sichergestellt, so daß die den Zerreißvorgang des Steinsalzes beherrschende Gesetzmäßigkeit mit Smekal nunmehr unzweifelhaft als ein *Verfestigungsgesetz* aufzufassen ist[1]). Wegen der Unwirksamkeit der Dodekaederebenen für Zug parallel zur Oktaedernormale ist hier ein andersartiger Verformungsmechanismus vorauszusetzen, wenn die Grenznormalspannung der Würfelreißflächen von Oktaederstäbchen tatsächlich dem Sohnckeschen Gesetz folgen sollte. Wir haben jedoch keinerlei Translationsstreifen finden können; die von Buerger behauptete Würfelflächentranslation des Steinsalzes[2]) konnte an ungetemperten wie an getemperten Spaltstücken unseres Materials trotz wiederholter Nachprüfung der Buergerschen Beobachtungsvorschrift *nicht* gefunden werden. Dagegen gab die Polarisationsuntersuchung zug- oder druckverformter Oktaederstäbchen Andeutungen von Spannungsdoppelbrechung, die vielleicht im Sinne der für höhere Temperaturen angegebenen Oktaedertranslation des Steinsalzes[3]) gedeutet werden könnten.

II. Plastizität und Zugfestigkeit bewässerter Steinsalzkristalle.

§ 5. Zur Ausführung der Bewässerungsversuche. Die Bewässerungsversuche wurden in der bei Heine beschriebenen Weise ausgeführt. Überdies wurde die Belastungsvorrichtung zur photographischen Registrierung der plastischen Verlängerungen mit einer Spiegelanordnung versehen, die eine 622fache bzw. 4680fache Vergrößerung zu benutzen gestattete (§ 8). Auf Grund der Heineschen Erfahrungen wurde die Länge des bewässerten Teiles der Versuchsstäbchen (freie Länge meist 8 bis 10 mm) stets gleich gewählt (4 mm), ferner wurde zu Vergleichszwecken bei einem großen Teil der Versuche die von Heine benutzte Belastung von 72 g festgehalten. Da Trockenquerschnitte größer als 2 mm² nach Heine für die Bewässerungsfestigkeit keine Verschiedenheiten ergeben, wurden Ausgangsquerschnitte zwischen 2 und 8 mm² benutzt; die Anfangsspannung der Versuchsstäbchen lag demnach in allen Fällen mit Sicherheit unterhalb der Trockenstreckgrenze des Kristallmaterials.

Bei der Ausmessung der im Bewässerungsversuch erhaltenen Reißquerschnitte wurde in sehr zahlreichen Fällen eine merkliche *Verdrehung der Würfelreißebene gegen die Lage der Würfelebene im trockenen Kristall* festgestellt. Die Bestimmung dieses „Reißwinkels" φ wurde zur Angabe

[1]) A. Smekal, Phys. ZS. **32**, 581, 1931; Metallwirtsch. **10**, 831, 847, 1931.
[2]) M. J. Buerger, Amer. Min. **15**, 174, 226, 1930.
[3]) G. Tammann u. W. Salge, N. Jahrb. f. Min. **57**, 117, 1928; ferner M. J. Buerger, a. a. O., S. 183/184.

der im Augenblick des Reißens wirksamen *Grenznormalspannung der Reißebene* regelmäßig durchgeführt.

Da bei der Untersuchung von Dodekaeder- und Oktaederstäbchen gesägte und polierte Seitenflächen nicht zu vermeiden sind (§ 4), war die Überprüfung des etwaigen Einflusses solcher Flächen auch bei bewässerten Würfelstäbchen notwendig. Hierzu wurden aus Block Nr. 8 III [001]-Stäbchen mit (110)-Seitenflächen gesägt. Die mittlere Bewässerungsnormalspannung dieser Stäbchen bei 72 g Belastung betrug 5944 g/mm² ± 3,0 %, jene der normalen Würfelspaltstäbchen 5901 g/mm² ± 2,2 %. Die Übereinstimmung ist demnach vollkommen, wie mit Rücksicht auf die Ablösung der durch die Bearbeitung verfestigten Oberflächenschichten auch nicht anders erwartet worden war. Die Mittelbildung über die Versuchswerte ist hier und im folgenden wie bei Heine stets nach Ausschaltung der auf objektiv-statistischem Wege als fehlerhaft erkannten Einzeldaten (Mängel des Kristallmaterials oder der Versuchsführung) vorgenommen worden, wozu stets fünf bis zehn brauchbare Einzelwerte zur Verfügung standen.

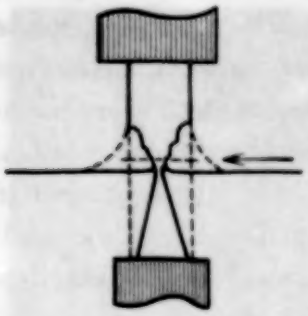


Fig. 4.
Ablösung von Steinsalzstäbchen in ruhendem Wasserspiegel (schematisch). Der Pfeil bezeichnet die Lage des Reißquerschnittes bei vorzeitigen Reißvorgang.

Die ausgesprochene Unsymmetrie der im Niveau des ruhenden Wasserspiegels abgelösten Kristallstäbchen (Fig. 4) bedingt jedenfalls Ungleichmäßigkeiten der Bewässerungsverfestigung, mit denen ein vorzeitiges Reißen zusammenhängen kann, das dann gewöhnlich oberhalb des engsten Querschnitts stattfindet. Störungen dieser Art sind insbesondere bei den mit höheren Belastungen angestellten Versuchen von Schmid und Vaupel aufgetreten. Zur Erzielung gleichmäßigerer Ablösungsformen wurde daher bei einer Reihe von Versuchen eine kontinuierliche *Hebung des Wasserspiegels* vorgenommen; der Wasserspiegel befand sich dann bei Versuchsbeginn 1 mm oberhalb der unteren Fassung des Kristallstäbchens und wurde durch erschütterungsfreies Zufließenlassen von Wasser mit bei allen Versuchen konstanter Geschwindigkeit (0,02 mm/sec) gehoben. Der Vergleich der hierbei erhaltenen Ergebnisse mit den bei Ablösung im ruhenden Wasserspiegel gefundenen (Tabelle 4) zeigt eine deutliche Festigkeitszunahme bei gleichzeitiger Zunahme der Streuung der Versuchswerte. Der erstere Umstand entspricht offenbar dem *Einfluß der geänderten Ablösungsform* der Stäbchen, welche in den zeitlich später angestellten Versuchen

von Rexer (stärkste Ablösung im Inneren der Flüssigkeit)[1]) noch viel erheblicher zum Ausdruck kommt. Die stärkere Streuung dürfte auf eine größere Wahrscheinlichkeit dafür zurückzuführen sein, daß bei Vergrößerung der Zone des engsten Querschnitts daselbst ein merklich festigkeitserniedrigender Kristallbaufehler vorhanden ist[2]). Jedenfalls können nur unter den gleichen Ablösungsbedingungen erhaltene Bewässerungsfestigkeiten miteinander verglichen werden.

Tabelle 4.

Zugfestigkeit bewässerter Steinsalzstäbchen, abgelöst bei ruhendem oder bei gleichmäßig ansteigendem Wasserspiegel.

NaCl Nr.	Stäbchenorientierung	Belastung in g	Grenznormalspannung der Reißebene in g/mm²	
			Wasserspiegel ruhend	Wasserspiegel ansteigend
8 II	[111]	72	4499 ± 238	4666 ± 454
8 III	[100]	72	5901 ± 130	6496 ± 302

§ 6. Translation und Streckgrenze bewässerter Würfelstäbchen. Bei den Bewässerungsversuchen mit *Würfelstäbchen* ist, wie bereits erwähnt, in sehr zahlreichen Fällen eine merkliche *Verdrehung der Würfelreißflächen* gegen die Normalstellung zur Zugrichtung gefunden worden. Die Drehung erfolgt stets um eine der beiden horizontalen Würfelkanten als Drehachse, sie wird mit wachsendem Abstand vom Stäbchenquerschnitt maximaler Ablösung immer kleiner (Fig. 5), bis schließlich die Ausgangslage senkrecht zur Stäbchenachse erreicht ist — was durch stückweises Abspalten ohne weiteres sichtbar und der Messung zugänglich wird. Besonders starke Effekte dieser Art sind bei den von Rexer erhaltenen schlanken Ablösungsfiguren der im Flüssigkeitsinnern abgelösten Versuchsstäbchen[3]) gefunden worden. Fig. 6 ist von Herrn Dr. Rexer freundlichst beigesteuert worden und zeigt die Veränderungen des Drehungswinkels φ mit zunehmendem Abstand von der Reißfläche. Das Reißen hat hier im Falle der Kurve I oberhalb oder im engsten Querschnitt stattgefunden, bei Kurve II unterhalb der größten Einschnürung.

Die *Drehung des Kristallgitters* im Bereich der stärksten Wasserwirkung *um eine Würfelkante als Drehachse* beweist, daß hier kristallographisch be-

[1]) E. Rexer, a. a. O.

[2]) Dieser Effekt ist auch bei den Versuchsergebnissen von Rexer angedeutet. Ferner ist die Zugfestigkeit auf einer größeren Länge völlig gleichmäßig abgelöster Steinsalzstäbchen nach unveröffentlichten Versuchen von K. H. Dommerich in der Tat merklich niedriger als die hier bestimmten Zugfestigkeiten ungleichmäßig abgelöster Versuchsstäbchen.

[3]) E. Rexer, a. a. O.

stimmte Verformung und Verfestigung vorliegen. Findet der Bewässerungsversuch bei so großer Belastung statt, daß das abgelöste Stäbchen in der Umgebung der Reißstelle noch merklich vierkantig bleibt, dann kann man

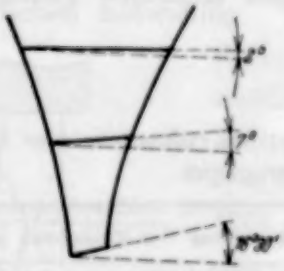


Fig. 5. Drehung der Würfelreißebene gegen die Normalstellung zur Zugrichtung bei belastet abgelösten Steinsalz-Würfelspaltstäbchen.

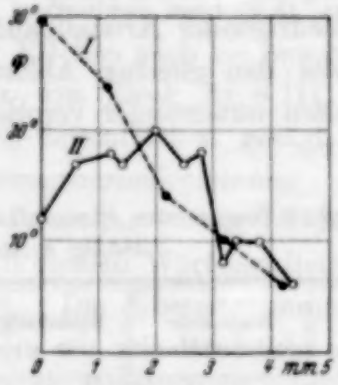


Fig. 6. Änderung des Drehungswinkels φ der Würfelebenen mit zunehmendem Abstand von der Reißstelle belastet abgelöster Steinsalz-Würfelspaltstäbchen (Beobachtungen von E. Rexer, Ablösung im Flüssigkeitsinneren).

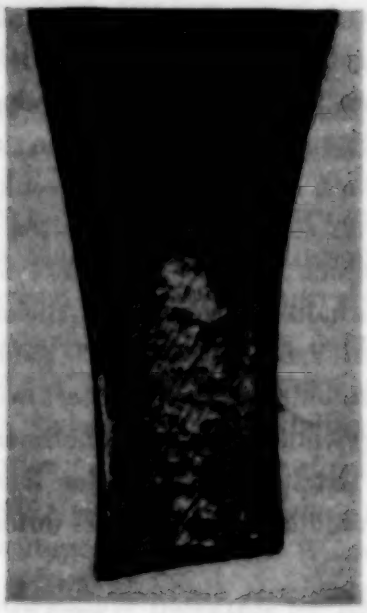


Fig. 7. Oberes Reißstück eines bei 1268 g Belastung abgelösten Heilbronner Steinsalz-Würfelspaltstäbchens. 40fache Vergrößerung.

Fig. 8. Oberes Reißstück eines bei 400 g Belastung abgelösten Heilbronner Steinsalz-Würfelspaltstäbchens. 50fache Vergrößerung.

in gewöhnlichem durchfallendem Lichte senkrecht zu dem *einen* der beiden Seitenflächenpaare das Vorhandensein von Gleitebenen direkt wahrnehmen (Fig. 7, 8). Die Verformung beruht, wie beim Trockenversuch (§ 2), auf

einschariger Dodekaedertranslation mit der Würfelflächendiagonale als Gleitrichtung; das Ausmaß der senkrecht zu einer Würfelkante erfolgenden Abgleitung ist aber sehr viel größer, so daß eine *makroskopische* Gitterdrehung zustande kommt — ein bei Steinsalz in Zimmertemperatur bisher unbekanntes Vorkommnis. Die unter den vier zur Zugrichtung geometrisch gleichberechtigten Translationssystemen *ausgezeichnete Ebenenschar ist nach Ausweis besonderer Versuche an Stäbchen (Nr. 8 II) gleicher Orientierung gegen die Hauptspaltrichtungen beim bewässerten Steinsalz die gleiche wie beim unbewässerten.* Ein Unterschied zwischen der Kristalloberfläche und dem Kristallinnern ist nicht erkennbar; die enorm gesteigerte Plastizität der Wasserwirkung erscheint makroskopisch als *Volumen*effekt des Kristallmaterials.

Um den *Translationsbeginn* im Bewässerungsversuch möglichst genau festzulegen, wurde nahezu bei allen Versuchsstäbchen die Verlängerungs-Zeitkurve photographisch registriert. Bei der zumeist benutzten 622fach vergrößernden Spiegelanordnung trat der erste nach Entlastung bleibende Ausschlag des Lichtzeigers für belastet abgelöste Würfelstäbchen bei einer Verschiebung um 3 mm auf. Der diesem Ablösungszustand entsprechende Stäbchenquerschnitt wurde wie bei Heine aus der Gesamtdauer des Versuchs, der Dauer der plastischen Verformung sowie dem Ausgangs- und Endquerschnitt abgeleitet. Die so bestimmten *Streckgrenzen* ungetemperter und getemperter Würfelstäbchen des Blockes Nr. 8 II sind den Trockenstreckgrenzen in der Tabelle 5 gegenübergestellt, außerdem sind die Grenznormalspannungen der Würfelreißebenen hinzugefügt. Bei einer Anzahl von Würfelstäbchen des Blockes Nr. 8 III wurde der Bewässerungsversuch zur Bestimmung der Streckgrenze bei Beginn der plastischen Verformung abgebrochen und der engste Querschnitt durch direkte Ausmessung erhalten, so daß die Reißnormalspannung an einigen, der unmittelbaren Nachbarschaft im Block Nr. 8 III entstammenden Stäbchen ermittelt

Tabelle 5.

Streckgrenze und Zerreißfestigkeit trockener und bewässerter Steinsalz-Würfelstäbchen.

NaCl Nr.	Vorbehandlung	Trockenversuche		Bewässerungsversuche	
		Streckgrenze in g/mm²	Zugfestigkeit in g/mm²	Streckgrenze in g/mm²	Normalspannung in g/mm²
8 II	ungetempert	307 ± 21	432 ± 15	394 ± 52	5618 ± 154
8 II	getempert, 6 St., 600° C	131 ± 10	238 ± 22	130 ± 31	5826 ± 137
8 III	ungetempert	359 ± 2	415 ± 11	360 ± 42	5901 ± 130

werden mußte; die so erhaltenen Zahlen sind in der gleichen Zeile der Tabelle 5 angeführt.

Tabelle 6.

Polarisationsoptisch bestimmte Streckgrenzen sowie Zerreißfestigkeit von Heilbronner Steinsalzstäbchen Nr. 8 V verschiedener Vorbehandlung.

Vorbehandlung	Streckgrenze in g/mm²	Zerreißfestigkeit in g/mm²
7 Tage in evakuiertem Exsikkator getrocknet	345 ± 24	391 ± 8
1,5 Tage an feuchter Luft gelagert	354 ± 8	384 ± 11
30 sec unbelastet abgelöst, oberflächlich abgetrocknet, insgesamt 5 min später geprüft	346 ± 17	403 ± 22

Wie man sieht, *stimmen die im Trocken- und Bewässerungsversuch erhaltenen Streckgrenzen weitgehend miteinander überein.* Nachdem durch die Verschiedenheit der im Trocken- und Bewässerungsversuch angewandten Verfahren eine strenge Vergleichbarkeit der beiden Streckgrenzen nicht von vornherein gegeben ist, möchten wir Gewicht darauf legen, daß vornehmlich auch die Streckgrenzen*unterschiede* in beiden Fällen nahezu übereinstimmend gefunden sind. Um die Streckgrenzen unbewässerter und bewässerter Würfelstäbchen direkt miteinander vergleichen zu können, wurden sie an Stäbchen eines sonst nicht benutzten Blockes Nr. 8 V bei stetiger Belastungssteigerung (§ 2) im durchfallenden polarisierten Lichte bestimmt. Tabelle 6 zeigt, daß das Auftreten der ersten doppelbrechenden Translationsschichten tatsächlich unabhängig von der Bewässerungsvorbehandlung erfolgt.

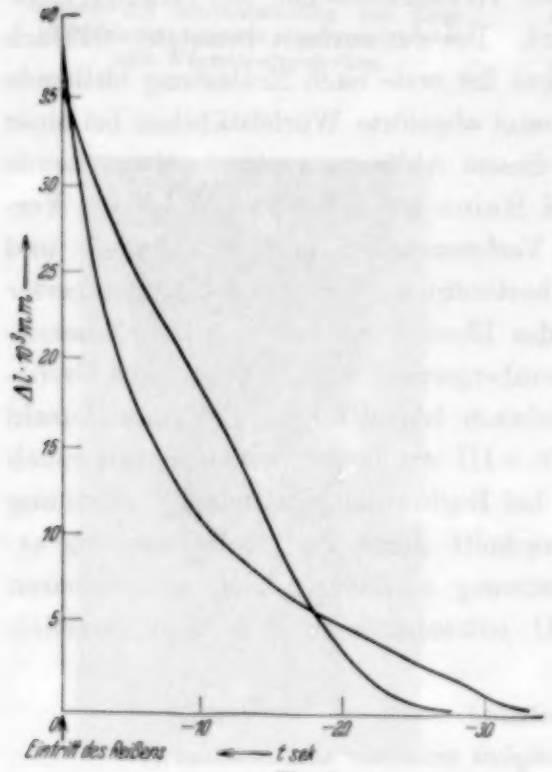


Fig. 9.
Verlängerungs-Zeitkurven belasteter abgelöster Heilbronner Steinsalz-Würfelspaltstäbchen, Belastung 72 g.

Die photographisch registrierten Verlängerungs-Zeitkurven der Würfelstäbchen zerfallen in zwei Klassen, Kurven ohne oder mit Wendepunkten,

wofür Fig. 9 je ein Beispiel bringt. Nachdem praktisch nur ein einziges Translationssystem an der Verformung beteiligt ist, dürften die Unterschiede der Kurven mit Verschiedenheiten der Kristalle bezüglich der Eindringung des Lösungsmittels zusammenhängen. Zwei einander durchkreuzende Translationssysteme wurden im Bewässerungsversuch nur bei einigen mit 800 g Belastung (§ 8) abgelösten Würfelstäbchen des Blockes Nr. 8 III gefunden, ihre Verlängerungen jedoch nicht registriert. Die Reißflächen waren in diesem Falle sattelartig gekrümmt, die Spuren der Translationssysteme nicht rechtwinklig gekreuzt.

§ 7. Das Normalspannungsgesetz bei bewässerten Würfelstäbchen. Die Auffindung von Orientierungsänderungen der Reißebenen gegenüber der ursprünglichen Lage der Würfelflächen im Kristallstäbchen macht eine Feststellung darüber erforderlich, welche Größe in diesem Falle für den Eintritt des Zerreißens als maßgebend anzusehen ist. Die Tabelle 7 bringt hierzu eine Zusammenstellung der Mittelwerte der senkrecht zur Zugrichtung gemessenen Minimalquerschnitte sowie der daraus abgeleiteten Zerreißspannungen, ferner die mittleren Flächeninhalte der Würfelreißebenen, den Spielraum der Reißwinkel, schließlich die aus den Einzeldaten abgeleiteten Mittelwerte der Grenznormalspannungen sämtlicher Bewässerungsversuche an Würfelstäbchen mit der konstanten Belastung von 72 g. Beim Vergleich der mittleren Streuungen ist unverkennbar, daß die Reißbedingung weder in einer Konstanz der gewöhnlichen Zerreißspannung, noch jener der zur Schaffung der Reißfläche erforderlichen Oberflächenenergie (proportional dem Inhalt der Reißfläche) gelegen ist. Das *Normalspannungsgesetz* hingegen erscheint trefflich erfüllt. Nachdem die Gitterdrehung gegen die Zugrichtung in allen hier vorliegenden Fällen durch einscharige Dodekaedertranslation erfolgt, liegt die Zugrichtung, von den gedrehten Kristallteilen aus betrachtet, unabhängig von der Größe des Reißwinkels stets in der gleichen Würfelebene. Die hier gefundene *exakte Bestätigung des Normalspannungsgesetzes für bewässertes Steinsalz* erstreckt sich demnach auf *beliebige in einer Würfelebene gelegene Zugrichtungen bis zu einem Winkel von 25° mit der Würfelkante.*

Der mittlere prozentische Fehler, mit dem die Grenznormalspannung nach Tabelle 7 im Bewässerungsversuch reproduziert werden kann, unterschreitet sogar etwas die bei den Trockenversuchen gefundene Unsicherheit (§ 2, Tabelle 1), obgleich bei der Auswahl der Versuchsstäbchen für die Bewässerungsversuche auf die individuelle Orientierung der Stäbchenachsen gegen die Hauptspaltrichtungen nicht besonders geachtet worden ist. Die gefundene Reproduzierbarkeit übertrifft ferner die unter sonst gleichen

Tabelle 7.

Bewässerungsversuche an Heilbronner Steinsalz-Würfelstäbchen bei ruhendem Wasserspiegel. Belastung 72 g.

NaCl Nr.	Orientierung der Stäbchenseitenflächen	Endquerschnitte senkrecht zur Zugrichtung in 10^{-3} mm²	Zerreißspannung in g/mm²	Flächeninhalt der geneigten Reißfläche in 10^{-3} mm²	Reißwinkel φ	Grenznormalspannung der Würfelreißebene in g/mm²
8 II	(100)	1,159 ± 3,5%	6235 ± 3,5%	1,200 ± 3,4%	13°40′–24°20′	5618 ± 2,3%
8 II getemp., 6 St., 600° C	(100)	1,107 ± 10,5%	6553 ± 10,3%	1,172 ± 6,7%	0 –23°45′	5826 ± 2,4%
8 III	(100)	1,133 ± 2,9%	6357 ± 2,9%	1,176 ± 1,6%	10°–21°45′	5901 ± 2,2%
8 III	(110)	1,194 ± 4,5%	6036 ± 4,5%	1,208 ± 3,9%	5°–11°40′	5944 ± 3,0%

Bedingungen an anderem Kristallmaterial von Heine erhaltenen Ergebnisse. Eine Orientierungsänderung von Reißquerschnitten war gelegentlich auch bei Heines Versuchen gefunden, jedoch als unbemerkt erfolgte Biegung des Stäbchenendes gedeutet worden. Offenbar sind bei seinem Kristallmaterial im allgemeinen nur sehr geringe Reißwinkel aufgetreten, doch würde deren Berücksichtigung wohl auch zu einer Verkleinerung der mittleren Fehler geführt haben können.

Zu der von Heine gefundenen Sonderstellung von Stäbchen mit Trockenquerschnitten kleiner als 2 mm² [1]) wurden einige orientierende Versuche ausgeführt, die zwar keinen eindeutigen Befund, jedenfalls aber vereinzelte hohe Zerreißspannungen ergaben, deren Höchstwert (9320 g/mm²) mit dem von Heine mitgeteilten Durchschnitt dreier Stäbchen von „Kaliforschungssalz" Nr. 7 (9400 ± 180 g/mm²) sehr gut übereinstimmt. Offenbar liegt hier keine abnormale Festigkeitszunahme vor, wie Heine zu vermuten genötigt war, sondern *Orientierungsverfestigung durch Gitterdrehung*, in Übereinstimmung mit der gefundenen Schrägstellung der Reißflächen auch bei den untersuchten Stäbchen geringer Ausgangsquerschnitte (< 1,5 mm²). Die Anfangsspannung solcher Stäbchen liegt nur wenig oberhalb der auf photochemischem Wege bestimmten Elastizitätsgrenze des Steinsalzes (~ 50 g/mm²) [2]), so daß bereits sehr geringe Ablösungsgrade zu ausgedehnter plastischer Verformung führen, in Übereinstimmung mit den von Heine gefundenen bedeutenden plastischen Verlängerungen. Die stärkere plastische Verformung bei kleinen Ausgangsquerschnitten wird größere Gitterdrehungen

[1]) U. Heine, a. a. O., Tabellen 3–5.

[2]) Vgl. A. Smekal, Vortrag am 8. Int. Kongr. f. Photographie, Dresden, August 1931.

zur Folge haben und damit auch größere Orientierungsverfestigungen. Wenn bei Heine gefunden wird, daß die Bewässerungs-Zugfestigkeit bei kleinen Ausgangsquerschnitten überdies mit zunehmender Trockenplastizität des Kristallmaterials ansteigt, so bedeutet das ferner die *Beförderung stärkerer Bewässerungs-Gitterdrehungen durch größere Trockenplastizität.* Berechnet man die erforderlichen Gitterdrehungen aus der Annahme, daß die Heineschen Bewässerungs-Zugfestigkeiten der Stäbchen großen Ausgangsquerschnitts mit genügender Annäherung den wahren Grenznormalspannungen der Würfelreißebenen gleichzusetzen sind, dann erhält man für das „Kaliforschungssalz" Nr. 7 einen Reißwinkel von etwa 33°, für Steinsalz-Schmelzflußkristalle rund 32°. Bei dem hier untersuchten Heilbronner Salz mit sehr viel größerer Trockenplastizität (Nr. 8 II) wurden bereits bei den Stäbchen mit „großen" Ausgangsquerschnitten Reißwinkel bis zu 30° beobachtet, so daß die jetzige Auffassung auch als quantitativ befriedigend bezeichnet werden darf.

§ 8. Einfluß der Belastung auf die Bewässerungsfestigkeit von Würfelspaltstäbchen. Von wenigen Daten Heines abgesehen, ist bei unseren bisherigen Bewässerungsversuchen stets nur eine konstante Belastung von 72 g angewendet worden. Um die Gefahr vorzeitigen Reißens herabzumindern (Fig. 4), sind die nachfolgend berichteten Versuche sämtlich mit gleichförmig ansteigendem Wasserspiegel (0,02 mm/sec, § 6) ausgeführt; vermutlich würde die seither von Rexer aufgefundene Methode der Ablösung im Flüssigkeitsinnern noch vorteilhafter anzuwenden sein. Bei gleichförmiger Hebung des Wasserspiegels gelang es bis 400 g Belastung gut reproduzierbare Kohäsionsdaten festzustellen, die eine neuerliche erfolgreiche Prüfung des Normalspannungsgesetzes ermöglichen; bei höheren Belastungen war die Streuung der Versuchswerte so beträchtlich, daß wir uns darauf beschränken, die gefundenen Höchstwerte anzugeben. Der Tabelle 8 ist zu entnehmen, daß bis 400 g Belastung die Mittelwerte und im gesamten Belastungsbereich von 72 bis 1032 g die Höchstwerte der *Grenznormalspannung von der Belastung unabhängig* sind. Vermutlich erstreckt sich die Konstanz der Grenznormalspannung noch bis zu höheren Belastungen und ist daselbst nur wegen noch zu geringer Anzahl der Versuche nicht sichergestellt; jedenfalls ist keinerlei Tendenz der Versuchshöchstwerte zu erkennen, mit weiter ansteigender Belastung abzunehmen.

Die Unabhängigkeit der Bewässerungsfestigkeit von der Belastung ist bereits von Smekal[1]) und Heine vermutet worden. Das scheinbar gegenteilige Ergebnis von Schmid und Vaupel wurde im Sinne dieser Ver-

[1]) A. Smekal, Phys. ZS. **32**, 187, 1931.

Tabelle 8.

Zugfestigkeit und Grenznormalspannung bewässerter Würfelspaltstäbchen in Abhängigkeit von der Belastung. Heilbronner Steinsalz Nr. 8 III. Hebungsgeschwindigkeit des Wasserspiegels 0,02 mm/sec.

Belastung in g	Mittelwerte		Versuche mit Normalspannungs-Höchstwerten				
	Zerreißspannung in g/mm²	Grenznormalspannung in g/mm²	Anfangsspannung in g/mm²	Ablösungsgrad (Endquerschnitt in % des Anfangsquerschnitts)	Reißwinkel φ in Graden	Zerreißspannung in g/mm²	Grenznormalspannung in g/mm²
72	7990 ± 639	6496 ± 302	13	0,15	27° 30′	8650	6790
100	6651 ± 488	5953 ± 321	15	0,22	30 0	7460	6420
200	7456 ± 661	6275 ± 297	26	0,34	26 0	8000	6710
400	7056 ± 199	6085 ± 199	60	0,80	21 15	7220	6310
820	—	—	—	—	14 0	7040	6610
1032 [1])	—	—	198	2,78	18 15	7220	6520
1032	—	—	137	3,56	18 15	4500	4050
1268	—	—	132	2,38	6 0	5560	5490
1976	—	—	177	3,16	11 20	5590	5410

mutung aufzuklären gesucht durch die Bemerkung, daß die am *gleichen* Kristallmaterial erhaltenen Bewässerungsfestigkeiten für sehr verschiedene Endquerschnitte bzw. Belastungen bei Schmid und Vaupel übereinstimmende Höchstwerte besitzen. Die vorliegenden Versuche zeigen für Belastungen bzw. Endquerschnitte, die im Verhältnis 1 : 15 geändert sind, daß die vermutete Unabhängigkeit tatsächlich vorhanden ist. Für den Erfolg der Versuche ist wesentlich eine solche Wahl der Stäbchenquerschnitte, daß die Größe der Anfangsspannung unterhalb der Trockenstreckgrenze des Kristallmaterials (359 g/mm²) gelegen ist; anderenfalls tritt erfahrungsgemäß ein sehr frühzeitiges Reißen ein, offenbar infolge Herabsetzung der Dauerzugfestigkeit (§ 3) an der Grenzschicht zwischen bewässertem und unbewässertem Kristall. Der Übergang von der konstanten hohen Bewässerungsfestigkeit bei niedrigen Ausgangsspannungen zu den niedrigen Festigkeitswerten bei Anfangsspannungen jenseits der Trockenstreckgrenze ist bisher noch nicht näher untersucht. Es ist jedenfalls kein dem Kristallmaterial allein eigentümlicher Verlauf, sondern durch die Ablösungsformen der Stäbchen mitbedingt, d. h. von der besonderen Ausführung des Bewässerungsexperiments abhängig.

Wie man den Daten der Tabelle 8 entnimmt, sind wir mit der Anfangsspannung der Versuchsstäbchen nicht höher als bis zu 54% der Trockenstreckgrenze gegangen; aus der in der Tabelle für diesen Bereich belegten Einflußlosigkeit der Belastung und der Anfangsspannung auf das Resultat

[1]) Seitenverhältnis der rechteckigen Stäbchenquerschnitte etwa 1 : 2, sonst stets nahezu 1 : 1.

folgt auch seine Unabhängigkeit vom Anfangsquerschnitt der Versuchsstäbchen[1]). Damit ist auch bereits gesagt, daß der jeweilige, in der Tabelle gleichfalls angegebene *Ablösungsgrad der Stäbchen für die Höhe der Bewässerungsfestigkeit ohne Bedeutung* ist, so daß dieses schon von Heine gefundene Resultat für im Verhältnis 1 : 18 geänderte Ablösungsgrade nunmehr auch bei beliebigen Belastungen gesichert ist. Die entgegengesetzte Folgerung von Schmid und Vaupel beruht allein darauf, daß dort eine Sonderung der durch vorzeitiges Reißen beendeten Einzelversuche von den einwandfrei verlaufenen nicht möglich war[2]).

Zusammenfassend kann demnach von belastet abgelösten Steinsalzwürfelstäbchen ausgesagt werden: *die Bewässerungs-Grenznormalspannung ist unabhängig vom Reißwinkel, vom Anfangsquerschnitt* — und damit vom Ablösungsgrad — *sowie von der Belastung* — und damit von der Ausgangsspannung, soweit diese unterhalb der Trockenstreckgrenze gelegen ist[3]).

[1]) Durch die oben (§ 7) erbrachte Aufklärung der von Heine gefundenen Sonderstellung kleinster Ausgangsquerschnitte entfällt die Veranlassung zu dem bei Heine gemachten Vorbehalt, daß die Bewässerungsfestigkeit für sehr kleine Ausgangsquerschnitte einen Anstieg zeigen könnte.

[2]) Schmid und Vaupel haben angenommen (a. a. O. S. 236/237 und Fig. 13), daß die von ihnen gegebene zusammenfassende Darstellung ihrer Versuche, bei der die Verfestigung als Funktion des abgelösten Querschnitts aufgetragen wird, eine besondere physikalische Bedeutung besitzt. Nun ist die Verfestigung gleichgesetzt der Bewässerungsfestigkeit Z_w, gemessen in Einheiten der Trockenfestigkeit; der abgelöste Querschnitt, ausgedrückt in Prozenten des Ausgangsquerschnitts q_a, entspricht offenbar $1 - q_w/q_a$, wobei q_w den Bewässerungs-Endquerschnitt bedeutet. Man hat also im wesentlichen Z_w als Funktion von q_w/q_a aufgetragen. Bedeutet P die Belastung und S_a die Anfangsspannung des Stäbchens, so ist $S_a = P/q_a$, $Z_w = P/q_w$, somit durch Elimination von P: $Z_w \cdot q_w/q_a = S_a$. Im $q_w/q_a - Z_w$-Diagramm liegen daher alle bei gleicher Ausgangsspannung erhaltenen Versuchsergebnisse auf Hyperbelästen, für welche die Koordinatenachsen Asymptoten sind, unabhängig davon, ob die Versuche an gleichem oder verschiedenem Kristallmaterial angestellt sind und ob das Reißen vorzeitig oder normal erfolgt ist. Setzt man für S_a die Trockenstreckgrenze, so erhält man die Grenzhyperbel, oberhalb der keine Versuchspunkte vorhanden sind. Für große S_a unterhalb der Trockenstreckgrenze ist die Streuung der Versuchswerte sehr groß (vorzeitiges Reißen häufig), daher ist hier eine größere Anzahl von Hyperbelpunkten realisiert, für kleine S_a ist die Streuung gering, somit eine Häufung der Versuchspunkte bei kleinen q_w/q_a und großen Z_w — genau wie das alles in der Fig. 13 von Schmid und Vaupel zu sehen ist. Die Darstellung ist also nur formaler Natur, und das Ansteigen der Bewässerungsfestigkeit mit zunehmender Ablösung folgt einfach aus der *Definition*: $Z_w = P/q_w$, mitangewendet auf sämtliche Fehlversuche. Werden diese ausgeschaltet, so erhält man für jedes individuelle Kristallmaterial eine bestimmte Gerade parallel zur q_w/q_a-Achse, in Übereinstimmung mit den vorliegenden Ergebnissen.

[3]) Wegen der Unabhängigkeit der linearen Ablösungsgeschwindigkeit des Steinsalzes von der Verformung ist die jeweilige Ausgangsspannung auch maß-

§ 9. Bewässerte Dodekaeder- und Oktaederstäbchen. Die Herstellung der Versuchsstäbchen mit der Längsrichtung [110] bzw. [111] erfolgte wie bei den Trockenversuchen (§ 4). Die im folgenden beschriebenen Bewässerungsversuche wurden wiederum ausschließlich bei *ruhendem* Wasserspiegel ausgeführt und zwecks Vergleich mit den Ergebnissen an Würfelstäbchen überwiegend bei der Belastung von 72 g. Die Verlängerungs-Zeitkurven der Stäbchen wurden auch hier auf photographischem Wege registriert und zur Bestimmung von Bewässerungsstreckgrenzen benutzt (§ 5, 6). Fig. 10 gibt als Beispiel drei Kurven von Oktaederstäbchen; da

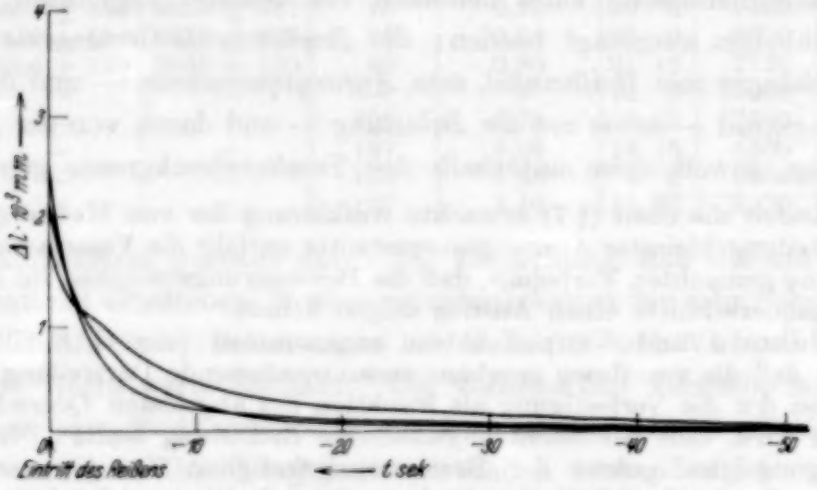


Fig. 10. Verlängerungs-Zeitkurven belastet abgelöster Heilbronner Steinsalz-Oktaederstäbchen. Belastung 72 g.

eine Dodekaedertranslation für die Zugrichtung [111] nach dem Schubspannungsgesetz auszuschließen ist (§ 4), dürften die gefundenen plastischen Verlängerungen als Hinweis auf die Betätigung neuer Translationssysteme im Bewässerungsversuch aufzufassen sein, z. B. von Oktaederebenen[1]).

---

gebend für die — mit zunehmender Ablösungsdauer anwachsende — *Belastungsgeschwindigkeit der Versuchsstäbchen im Bewässerungsversuch.* Mit Rücksicht auf die beim Trockenversuch (§ 3) gefundene Abnahme der Zugfestigkeit mit gesteigerter (konstanter) Belastungsgeschwindigkeit könnte vermutet werden, daß für Ausgangsspannungen in der Nähe der Trockenstreckgrenze ein *kontinuierliches* Absinken der Bewässerungsfestigkeit von dem hohen Wert der Tabelle 8 stattfindet, der dann strenggenommen als asymptotischer Grenzwert anzusehen wäre. Jedenfalls aber dürfte die mit zunehmender Ausgangsspannung zunehmende Streuung der Versuchswerte mit der zunehmenden Belastungsgeschwindigkeit zusammenhängen, sowie mit den individuellen Schwankungen der Wasserwirkung, die aus den Verlängerungs-Zeitkurven der Versuchsstäbchen (Fig. 9) zu entnehmen sind. Zur weiteren Klärung dieser Fragen ist beabsichtigt, die Überlagerung von Trockenplastizität und Bewässerungsplastizität einer systematischen Untersuchung zu unterziehen.

[1]) Vgl. A. Smekal, Phys. ZS. **32**, 187, 1931.

Trotzdem die plastischen Verlängerungen etwa um eine Größenordnung kleiner sind als bei Würfelstäbchen (Fig. 9), sind auch hier individuelle Unterschiede zwischen verschiedenen Stäbchen deutlich erkennbar.

Mit der Kleinheit der plastischen Verlängerungen bei Dodekaeder- und Oktaederstäbchen dürfte zusammenhängen, daß hier niemals meßbare Winkeländerungen der stets als Reißebenen auftretenden Würfelebenen gegen die theoretische Lage zur Zugrichtung für den Fall unmerklicher Gitterdrehung gefunden worden sind. Wie bei den Trockenversuchen (Fig. 3) erfolgte das Reißen oft nach Reißflächen, die aus mehreren Würfelebenen zusammengesetzt waren, wobei in Fortsetzung der freigelegten Ebenen Sprünge in das Innere des Kristalls führen konnten. Fig. 11 zeigt dies für ein Oktaederstäbchen und daran noch weitere Schwierigkeiten,

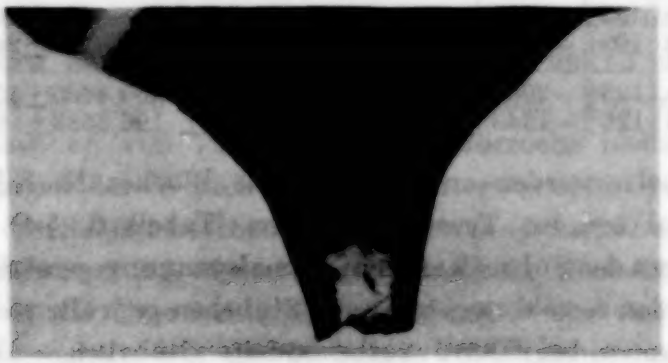


Fig. 11. Mikroskopaufnahme des oberen Reißstückes eines belastet abgelösten Steinsalz-Oktaederstäbchens.

die sich einer exakten Bestimmung der Reißquerschnitte bei Dodekaeder- und Oktaederstäbchen entgegenstellen konnten. Offenbar ist das Stäbchen der Fig. 11 nicht an der engsten Stelle gerissen, sondern, wie das schon als eine häufige Störung bei stärker belasteten Würfelstäbchen erwähnt worden ist, etwas oberhalb des Wasserspiegels; wegen der Abweichung der Stäbchen von der Zylindergestalt in der Umgebung des engsten Querschnitts bewirkt die schräge Lage der Reißebenen ferner, daß diese, abweichend von den Würfelstäbchen, im allgemeinen auch bei „richtigem" Reißen nicht mehr zur Gänze in einem Gebiet homogener maximaler Zugbeanspruchung gelegen sind. Beide Umstände bewirken, daß der Endquerschnitt bzw. der Flächeninhalt der Reißfläche an den allein benutzbaren oberen Hälften der gerissenen Stäbchen im allgemeinen zu groß bestimmt wird, die Zerreiß- bzw. Grenznormalspannung demnach zu klein, und dies voraussichtlich um so mehr, je größer die Belastung der Stäbchen gewählt worden war.

Tabelle 9. Bewässerungsversuche an Heilbronner Steinsalzstäbchen (Nr. 8 II) verschiedener Orientierung bei ruhendem Wasserspiegel.

Längs- und Zugrichtung	Vorbehandlung	Belastung in g	Mittelwerte					Höchstwerte	
			Streckgrenze in g/mm²	Grenzschubspannung in g/mm²	Plastische Verlängerung in mm	Zerreißspannung in g/mm²	Grenznormalspannung in g/mm²	Zerreißspannung in g/mm²	Grenznormalspannung in g/mm²
[100]	ungetemp.	72	394	197	0,444	6235 ± 237	5618 ± 145	6470	5820
[100]	getempert	72	130	65	0,456	6553 ± 666	5826 ± 137	7160	5950
[110]	ungetemp.	72	~ 686	~172	0,0225	9396 ± 240	4698 ± 120	11530	5765
[110]	getempert	72	~ 311	~ 78	0,0431	9934 ± 943	4967 ± 472	11240	5620
[111]	ungetemp.	72	~2330	~640?	0,0216	13500 ± 714	4500 ± 238	16000	5333
[111]	getempert	72	~1114	~307?	0,0205	13413 ±1520	4471 ± 507	15800	5266
[110]	ungetemp.	102	666	167	0,0259	9059 ± 725	4530 ± 362	10200	5100
[110]	getempert	102	~ 429	~107	0,0408	8234 ± 537	4117 ± 268	9300	4650
[111]	ungetemp.	125	~2082	~570?	0,0201	11070 ± 459	3690 ± 153	11820	3940
[111]	getempert	125	~1343	~366?	0,0206	10600 ± 196	3533 ± 65	10800	3600

Die Versuche wurden an Stäbchen des Blockes Nr. 8 II ausgeführt, dessen Material bei den Trockenversuchen (Tabelle 3, § 4) einigermaßen den Erwartungen des Sohnckeschen Normalspannungsgesetzes entsprochen hatte. Es wurden sowohl ungetemperte Stäbchen geprüft, wie durch sechsstündiges Tempern bei 600° C vorbehandelte Stäbchen. Die erhaltenen Daten sind einschließlich der mittleren plastischen Verlängerungen in der Tabelle 9 zusammengestellt und die aus ihnen berechneten Werte der Grenzschubspannung an der Streckgrenze, sowie der Grenznormalspannung der Würfelreißebenen hinzugefügt; die an Würfelstäbchen erhaltenen Ergebnisse sind teilweise bereits in der Tabelle 7 angeführt.

Die Grenzschubspannung an der Streckgrenze wurde für die Würfel- und Dodekaederstäbchen unter der Voraussetzung einer Gleitung nach Rhombendodekaederebenen abgeleitet, nachdem dies bei den Trockenversuchen an beiden Stäbchenarten und den Bewässerungsversuchen bei Würfelstäbchen oben (§ 2, 4, 6) direkt sichergestellt worden ist und die Streckgrenze der Würfelstäbchen im Trocken- und Bewässerungsversuch (Tabelle 5, 10) praktisch übereinstimmen. Die Erwartungen des Schmidschen *Schubspannungsgesetzes* — Unabhängigkeit der Grenzschubspannung von der Zugrichtung — sind angesichts der Schwierigkeit der Streckgrenzenbestimmung[1]) ziemlich gut erfüllt. Auf Grund der Erfahrungen an den

[1]) Bei den Dodekaeder- und Oktaederstäbchen der Tab. 9 waren meist nicht mehr als drei brauchbare Streckgrenzen-Einzelwerte zur Mittelbildung verfügbar.

Trockenversuchen (§ 4) wurde bei den Oktaederstäbchen der Berechnung der Grenzschubspannungen die noch unbewiesene („?") Annahme zugrunde gelegt, daß Gleitung nach Oktaederebenen in der Richtung der Würfelflächendiagonale stattgefunden habe — der gleichen Gleitrichtung wie bei der normalen Dodekaedertranslation. Die Streckgrenzen für Zug parallel zur Oktaedernormale stimmen bei den ungetemperten wie bei den getemperten Stäbchen für die beiden untersuchten Belastungen noch genügend miteinander überein; ihre Größe zeigt jedenfalls, daß, Gleichheit der Trocken- und Bewässerungsstreckgrenze auch hier vorausgesetzt, im Trockenversuch bei Zimmertemperatur wegen der niedrigen Lage der Zerreißspannung (1216 g/mm², Tabelle 3) noch keine deutliche, durch Translationsstreifung gekennzeichnete Plastizität möglich ist — in Übereinstimmung mit dem oben (§ 4) erhaltenen Befund.

Die in Tabelle 9 enthaltenen Zerreißspannungen zeigen mit wachsendem Winkel zwischen Zugrichtung und Würfelnormale die zu erwartende Zunahme von der Art einer Orientierungsverfestigung. Für die mit der einheitlichen Belastung von 72 g angestellten Versuche bleiben die Grenznormalspannungen der Würfelreißebenen im erwarteten Sinne hinter den Forderungen des Sohnckeschen *Normalspannungsgesetzes* zurück; werden die bei den Bewässerungsversuchen aufgetretenen Höchstwerte zugrunde gelegt, dann ist die Übereinstimmung aber sogar sehr viel besser als bei den Trockenversuchen, wie die in Tabelle 10 vorgenommene Gegenüberstellung zeigt. Zumindest für die Dodekaederstäbchen kann bei den Höchstwerten von einer sicheren Erfüllung der Normalspannungsbedingung gesprochen werden; wie bei den früher (§ 7) besprochenen Gitterdrehungen der abgelösten Würfelstäbchen liegt hier eine Zugrichtung vor, die in einer Würfelebene gelegen ist. Man kann demnach bei 72 g Belastung *für be-*

Tabelle 10. Kohäsionseigenschaften trockener und belastet abgelöster Steinsalzstäbchen in Zimmertemperatur. Heilbronner Salz Nr. 8 II.

Vorbehandlung	Versuchsart	Grenzschubspannung der Rhombendodekaedergleitebenen in g/mm²	Grenznormalspannung der Würfelreißebenen für Zug ∥ [100] in g/mm²	Normalspannungsverhältnis für die Zugrichtungen parallel [100], [110], [111], berechnet auf Grund der	
				Mittelwerte	Höchstwerte
ungetempert	trocken	154	456	1 : 1,16 : 0,89	—
	mit 72 g belastet abgelöst	172—197	5618	1 : 0,83 : 0,80	1 : 0,99 : 0,92
bei 600° C 6 Stunden getemp.	trocken	66	238	—	—
	mit 72 g belastet abgelöst	65—78	5826	1 : 0,85 : 0,77	1 : 0,94 : 0,89

wässerte Steinsalzstäbchen eine exakte Befolgung des Normalspannungsgesetzes für beliebige in einer Würfelebene gelegene Zugrichtungen als gesichert ansehen, d. h. *in allen jenen Fällen, wo Verfestigung durch einscharige Rhombendodekaedertranslation möglich* ist. Bei den Oktaederstäbchen, wo dies nicht mehr zutreffen würde, ist die Sachlage weniger klar und die Geltung des Normalspannungsgesetzes noch weiterer Überprüfung bedürftig.

Die mit höheren Belastungen geprüften Dodekaeder- und Oktaederstäbchen der Tabelle 9 zeigen starke Unterschreitungen der theoretischen Normalspannungswerte; wahrscheinlich sind sie nicht reell und nur durch

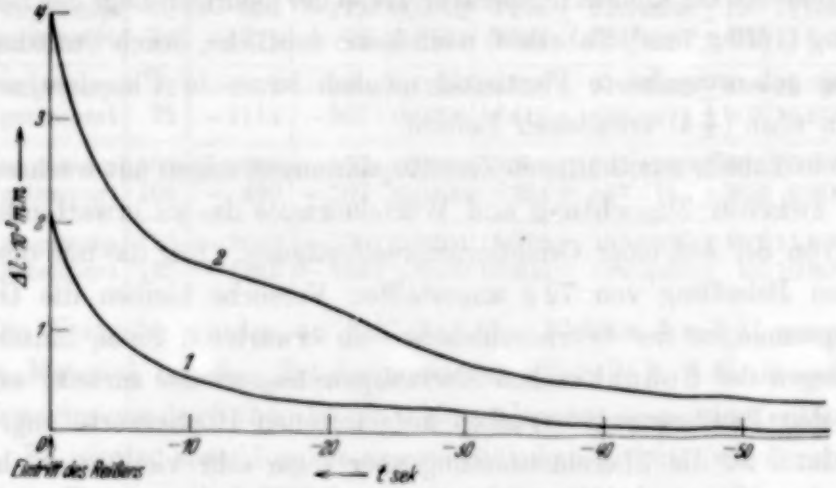


Fig. 12. Verlängerungs-Zeitkurven belastet abgelöster Heilbronner Steinsalz-Dodekaederstäbchen. Belastung 72 g. Kurve 1: ungetempert, Kurve 2: 6 Stunden bei 600° C getempert.

vorzeitiges Reißen bedingt. Da Versuche mit ansteigendem Wasserspiegel nach Tabelle 4 (§ 5) auch bei Oktaederstäbchen höhere Bewässerungsfestigkeiten ergeben haben, dürfte, ähnlich wie in § 7 bei Würfelstäbchen, durch Änderung des Ablösungsverfahrens auch hier ein Erfolg im Sinne der Belastungs*un*abhängigkeit[1]) und des Normalspannungsgesetzes vorauszusehen sein.

Ein wesentliches und zunächst wohl unerwartetes Ergebnis der vorliegenden Versuche (Tabellen 9 und 10) ist, daß die *Bewässerungsfestigkeit ungetemperter und getemperter Steinsalzstäbchen* am vorliegenden Material innerhalb der Fehlergrenzen *übereinstimmt*[2]). Dies gilt, trotz der *Ver-*

[1]) Diese wurde von Heine (a. a. O., Tabelle 2) bereits auf Grund der von Schmid und Vaupel an Dodekaeder- und Oktaederstäbchen erhaltenen Versuchsdaten wahrscheinlich gemacht.

[2]) Das von Heine untersuchte Vienenburger Salz Nr. 12 A hat im ungetemperten und im getemperten Zustande sehr verschiedene Bewässerungsfestigkeiten ergeben, so daß Tempereffekte bei Bewässerungsfestigkeiten jedenfalls auftreten können.

schiedenheit der Bewässerungsstreckgrenzen, bei Würfel- und Oktaederstäbchen auch von den mittleren plastischen Verlängerungen. Bei den Dodekaederstäbchen dagegen ist die mittlere plastische Verlängerung der getemperten Stäbchen nahezu doppelt so groß wie die der ungetemperten, was bei beiden untersuchten Belastungsstufen (Tabelle 9) belegt erscheint. Die Verlängerungs-Zeitkurven zeigen qualitativ keinerlei Verschiedenheiten, wie für die beiden Dodekaederstäbchen maximaler Normalspannung bei 72 g Belastung (Tabelle 9) in Fig. 12 zu sehen ist; eine sichere Deutung des hier vorliegenden Einflusses der Wärmevergangenheit ist bisher nicht möglich.

III. Zusammenfassung.

§ 10. Beziehungen zwischen den Festigkeitseigenschaften des Steinsalzes im trockenen und im bewässerten Zustande. Durch die Wahl natürlichen Steinsalzmaterials mit einschariger Dodekaedergleitung bei Zug senkrecht zur Würfelebene ist es in der vorliegenden Arbeit möglich geworden, den Verformungsmechanismus des bewässerten Steinsalzes aufzuklären.

Die *Verformung* des trockenen wie des belastet abgelösten Steinsalzes in Zimmertemperatur erfolgt durch Betätigung des gleichen bevorzugten Translationssystems von Rhombendodekaederebenen mit der Gleitrichtung parallel zur Würfelflächendiagonale. Der durch die Streckgrenze gemessene Beginn deutlicher Plastizität stimmt in beiden Fällen überein. Die durch die Verformung bewirkte Gitterdrehung bleibt am trockenen Salz unmerklich, beim bewässerten Salz kann sie Winkeländerungen bis zu 30° annehmen, entsprechend der sehr viel weitergehenden Dehnung und Verfestigung.

Das *Reißen* erfolgt in beiden Fällen unabhängig von der Orientierung der Zugrichtung gegen das Kristallgitter längs Würfelspaltebenen. Das Orientierungsgesetz der Zerreißspannung wird für die bisher geprüften Zugrichtungen am trockenen Salz mit großer Annäherung durch das Sohnckesche Gesetz der konstanten Grenznormalspannung bestimmt, am belastet abgelösten Salz ist dieses Gesetz sogar exakt erfüllt, zumindest für alle Zugrichtungen, die in einer Würfelebene gelegen sind. In beiden Fällen handelt es sich um ein Orientierungsgesetz von Verfestigungswirkungen. Die Grenznormalspannung des trocken homogen verformten Salzes hängt von seiner Wärmevergangenheit und der Verformungsgeschwindigkeit ab. Die Grenznormalspannung des bewässerten Salzes kann von seiner Wärmevergangenheit im Trockenzustand abhängig oder unabhängig sein; das belastet abgelöste Salz wird im übrigen räumlich inhomogen verformt, so daß seine Grenznormalspannung auch noch von der geometrischen Ab-

lösungsform des Materials abhängt, d. h. von der besonderen Ausführung des Ablösungsversuchs.

Bei *Kristallen verschiedener Reinheit und Vorgeschichte* (Heine) besitzt das Material mit der größeren Trockenplastizität auch größere Bewässerungsplastizität, gekennzeichnet durch stärkere Gitterdrehungen, ferner erreicht es im allgemeinen eine größere Bewässerungsfestigkeit.

Die vorstehende Übersicht zeigt, daß zwischen trockenem und bewässertem Steinsalz nach Überschreitung der gemeinsamen Streckgrenze keinerlei qualitative, sondern nur quantitative Verschiedenheiten vorhanden sind. Diese Unterschiede sind von der gleichen Art wie zwischen unbewässertem Salz von niederer und von hoher Temperatur[1]). Dies entspricht der von Smekal vertretenen Auffassung, daß *die hohe Festigkeitszunahme des bewässerten Salzes auf normale Verformungs- und Verfestigungsvorgänge zurückzuführen ist* und als Volumenwirkung eingedrungenen Lösungsmittels gedacht werden kann[2]). Jedenfalls scheint die verstärkte Bevorzugung eines bestimmten, schon im Trockenzustand ausgezeichneten Translationssystems bei gleichbleibender Streckgrenze nur durch eine besondere *Beziehung der Wasserwirkung zu der Realstruktur des Kristallmaterials* verstanden werden zu können.

Nicht vorauszusehen war nach diesen Ergebnissen zunächst, warum die Bewässerungsfestigkeit des ungetemperten und des getemperten Heilbronner Steinsalzes praktisch übereinstimmt und auch für die meisten anderen bisher untersuchten Steinsalzarten bei gleichartiger Ablösung im Niveau eines ruhenden Wasserspiegels größenordnungsmäßig den gleichen Betrag von rund 6000 g/mm² besitzt. Nach der Auffassung von Smekal kann man dies jedoch mit einer *im Kristallbau selbst begründeten Grenze der Translations- und Verfestigungsmöglichkeiten* in Verbindung bringen, nachdem das tatsächliche Bestehen einer derartigen Grenze für nicht durch Lösungsmittel beeinflußtes Kristallmaterial bereits gesichert erscheint[3]).

Die vorliegende Arbeit wurde von Herrn Prof. A. Smekal angeregt, dem ich für die mir dabei zuteil gewordene Förderung zu großem Dank verpflichtet bin. Herrn Prof. J. Eggert und der I. G. Farbenindustrie A. G. Agfa in Wolfen bei Bitterfeld danken wir sehr für die freundliche Überlassung der benötigten Mengen photographischen Registrierpapiers.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, Dezember 1931.

---

[1]) Noch unveröffentlichte Versuche von W. Theile.
[2]) Vgl. A. Smekal, Phys. ZS. **32**, 187, 1931; U. Heine, a. a. O., § 1, 6.
[3]) A. Smekal, Phys. ZS. **32**, 581, 1931; Metallwirtsch. **10**, 831, 847, 1931.

Wellenmechanische Vorstudien zu einer Theorie der Supraleitung.

Von **R. Schachenmeier** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. Dezember 1931.)

Es werden Methoden zur wellenmechanischen Behandlung des Problems der Supraleitung ausgearbeitet. Die begrifflichen Hilfsmittel der Wellenmechanik erweisen sich als ausreichend, um das Phänomen verständlich zu machen. Es gelingt zu zeigen, daß Elektronen ohne Streuung durch das in Temperaturbewegung befindliche Gitter laufen und einen elektrischen Strom führen können und zwar vermöge eines säkularen Austausches, welcher zwischen Leitungselektronen und Serienelektronen stattfindet. Die Widerstandserhöhung bei der Sprungpunktstemperatur wird ebenfalls aus der Theorie erhalten. Im Falle des Bleies wird die aus der Theorie folgende Sprungtemperatur numerisch abgeschätzt und der Größenanordnung nach in Übereinstimmung mit ihrem experimentellen Wert gefunden.

§ 1. Allgemeines. Die bisherigen quantenmechanischen bzw. wellenmechanischen Theorien der Elektrizitätsleitung in Metallen geben über die Supraleitung keinen Aufschluß. In der vorliegenden Mitteilung wird der Versuch gemacht, dieses Phänomen auf Grund der Wellenmechanik näher zu untersuchen.

Als charakteristische Eigentümlichkeit des Supraleiters wird die hohe Regelmäßigkeit erkannt, mit welcher die elektrischen Ladungen dem Kristall eingelagert sind, und zwar sowohl die der Ionen als auch die der freien (Leitungs-) Elektronen. Wellenmechanisch äußert sich diese Regelmäßigkeit in einer hochgradigen Entartung des aus Leitungs- und Serienelektronen bestehenden Systems.

Um den grundsätzlichen Gang der Untersuchung möglichst deutlich hervortreten zu lassen, mögen zunächst die wichtigsten Schritte unter Benutzung anschaulicher, korpuskularer Vorstellungen kurz skizziert werden.

In § 2 und 3 werden die Ionen bzw. Elektronen einzeln, d. h. ohne Rücksicht auf ihre gegenseitige Wechselwirkung betrachtet. Es wird die Wellenfunktion des an ein Ion gebundenen Serienelektrons eingeführt, ferner die Wellenfunktion eines kugelsymmetrischen freien Elektrons. Sodann werden Wellenfunktionen aufgestellt, welche auf der Oberfläche des Grundquaders die Periodizitätsbedingungen erfüllen und kräftefreien Elektronen entsprechen, und schließlich noch solche, welche an den Gitterpunkten gestreut werden.

In § 4, 5 und 6 wird die Wechselwirkung zwischen Leitungselektronen und Serienelektronen berücksichtigt. Es werden Bedingungen aufgefunden, welche die Regelmäßigkeit der Einordnung der Ladungen in das Gitter betreffen, durch welche das System so hochgradig entartet, daß ein Resonanzaustausch zwischen Leitungselektron und Serienelektron eintritt.

Die Struktur des Eigenwertes und sein Verhalten bei Aufhebung der Entartung wird untersucht. Ferner wird die der Ausschließungsregel genügende antisymmetrische Eigenfunktion ausgewählt.

In § 7 wird der säkulare Austausch berechnet, welcher zwischen Leitungs- und Serienelektron eintritt, wenn die Regelmäßigkeit des Gitters infolge seiner Temperaturbewegung gestört wird. Die Unregelmäßigkeiten des Gitters verursachen bei Houston unregelmäßige Streuung der Leitungselektronen, welche für den Ohmschen Widerstand verantwortlich ist. Diese wird durch den säkularen Austausch verhindert in der Weise, daß ein an einem Gitteratom gestreutes Elektron von einem anderen Gitteratom wieder eingefangen wird. Nachdem es eingefangen ist, kann es wieder freigegeben werden und an dem Elektrizitätstransport wieder teilnehmen.

Der säkulare Austausch ermöglicht also den Elektronen, sich ohne Störung durch das in Temperaturbewegung befindliche Kristallgitter zu bewegen. Gewisse hypothetische Vorstellungen ad hoc, welche sich Kamerlingh Onnes und seine Nachfolger von dem Vorgang der Supraleitung gebildet haben, finden so ihre wellenmechanische Begründung und quantitative Erfassung.

In § 8 wird der mit dieser Elektronenbewegung verbundene Elektrizitätstransport berechnet. Dieser kommt dadurch zustande, daß bei dem säkularen Austauschprozeß eine Vorzugsrichtung erhalten bleibt, indem die Freigabe des Serienelektrons unter dem Einfluß eines in der Vorzugsrichtung stoßenden freien Elektrons erfolgt, es daher ebenfalls in die Vorzugsrichtung geworfen wird.

In § 9 wird die Sprungtemperatur berechnet. Die Amplitude der Wärmebewegung des Gitters ist abhängig von der Temperatur. Die Austauschfrequenz ist abhängig von dieser Amplitude, also mittelbar auch von der Temperatur. Sprungtemperatur ist diejenige, bei welcher die Austauschfrequenz gleich ist der in der Theorie der spezifischen Wärme auftretenden Maximalfrequenz der Gitterschwingungen. Infolge von Resonanz wachsen dann gewisse Störungsglieder, welche sonst vernachlässigbar klein sind, über alle Grenzen und bewirken eine sprunghafte Änderung des elektrischen Widerstandes.

In § 10 wird der Anschluß der Theorie an die sonstigen empirisch bekannten Tatsachen gewonnen.

§ 2. Die Wellengleichung des Atoms. Wir nehmen an, daß das Metallatom aus einem Atomrest und einem Serienelektron bestehe, etwa im Sinne der in der Theorie der Serienspektren benutzten Atommodelle. Die Ordnungszahl des Atoms sei Z. Das Ion besitzt ein auf größere Entfernungen vom Atom gehobenes Serienelektron und $Z-2$ kernnahe Elektronen[1]). Der Atomrest hat also die effektive Ladung $+2e$, wo e die Elementarladung ist. Diese erzeugt ein elektrostatisches Feld mit dem Potential $2e/s$, sofern das Ion isoliert gedacht ist (s ist der Abstand des Aufpunktes vom Atomkern).

Wir werden später das Atom im Verbande eines Kristallgitters zu betrachten haben. In diesem nehmen wir an, daß jedes Metallatom sein Valenzelektron freigegeben habe. Die Anzahl der Leitungselektronen ist also gleich der Anzahl der Gitterionen[2]). Das Feld der positiven Ladung des Atomrestes wird in einiger Entfernung durch die Ladungen der freien Elektronen kompensiert, und sein Potential nimmt bereits einen konstanten Wert an in Abständen, in welchen $2e/s$ noch nicht vernachlässigt werden könnte. Nach dem Vorgang von Wentzel[3]), Houston[4]) und anderen setzen wir daher das Coulombsche Potential des Atomrestes

$$V_1 = \frac{2e}{s}\,\varepsilon^{-\frac{s}{Q}} \tag{1}$$

(ε ist die Basis der natürlichen Logarithmen).

Innerhalb einer Kugel vom Radius Q ($s \ll Q$) ist V_1 das Potential des um die „äußere Abschirmung" verminderten Feldes einer Punktladung:

$$\frac{2e}{s} - \frac{2e}{Q}. \tag{2}$$

Außerhalb der Kugel jedoch ($s \gg Q$) ist $V_1 = 0$. Mit Houston nehmen wir an, daß Q kleiner sei als etwa ein Sechstel der Gitterkonstante. Um auch die etwaigen Abweichungen von der Wasserstoffähnlichkeit berücksichtigen zu können, führen wir noch das Nicht-Coulombsche Zusatzfeld mit dem Potential V_2 ein. Dasselbe verschwinde bereits in Abständen

[1]) Diese Annahme dürfte wohl bei Elementen, welche außerhalb einer abgeschlossenen Schale zwei Außenelektronen haben, wie z. B. Pb, zutreffend sein.

[2]) A. Sommerfeld, Naturwissensch. **16**, 826, 1928.

[3]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **40**, 519, 1926.

[4]) W. V. Houston, ebenda **48**, 449, 1928.

vom Atomkern, welche kleiner sind als Q. Schließlich ist noch zu berücksichtigen, daß das Potential in der Umgebung eines Gitteratoms auch noch einen Beitrag erhält, welcher herrührt von allen übrigen Gitteratomen. Wir nehmen an, daß derselbe als Konstante behandelt werden darf; er soll mit P_0 bezeichnet werden.

In der Umgebung jedes Gitterpunktes ist also $V_1 + V_2 + P_0$ das Potential, und die potentielle Energie des Serienelektrons ist gegeben durch:

$$e\,(V_1 + V_2 + P_0). \tag{3}$$

Es möge ϱ den Fahrstrahl vom Koordinatenursprung zum Serienelektron, also den Vektor mit den Komponenten ξ, η, ζ bedeuten, wo ξ, η, ζ die rechtwinkligen, von einem beliebigen Anfangspunkt aus gezählten, Koordinaten des Serienelektrons bezeichnen. Ferner sei $\mathfrak{r}_m$ der Fahrstrahl zu dem ihm benachbarten Gitterpunkt, d. h. der Vektor $m_1\,\mathfrak{a}_1 + m_2\,\mathfrak{a}_2 + m_3\,\mathfrak{a}_3$, wo $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ die Grundvektoren des Elementarparallelepipeds und m_1, m_2, m_3 ganze Zahlen sind. Dann ist zu setzen

$$|\,\mathfrak{r}_m - \varrho\,| = s\,(\xi\,\eta\,\zeta). \tag{4}$$

Unter Beachtung von (4) und (3) ist die potentielle Energie des Serienelektrons an jeder Stelle des Kristalls definiert. Sie ist eine dreifach periodische Funktion und möge mit $U\,(\xi\,\eta\,\zeta)$ oder abgekürzt $U\,(\xi)$ bezeichnet werden. Für große s, d. h. $s \gg Q$ ist,

$$U\,(\xi) \sim e\,P_0 = P. \tag{5}$$

Nunmehr gilt für die Wellenfunktion φ_t' des Serienelektrons eines einfach ionisierten Atoms die Schrödingersche Gleichung

$$\Delta_\xi\,\varphi_t' - \frac{8\,\pi^2 m}{h^2}\,U\,(\xi)\cdot\varphi_t' - \frac{4\,\pi\,i\,m}{h}\,\dot{\varphi}_t' = 0. \tag{6}$$

Hierin ist h die Plancksche Konstante und

$$\Delta_\xi = \frac{\partial^2}{\partial\,\xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial\,\eta^2} + \frac{\partial^2}{\partial\,\zeta^2}.$$

t bedeutet die Zeit, m die Elektronenmasse.

Mit dem Ansatz

$$\varphi_t' = \varepsilon^{\frac{2\,\pi\,i}{h}\,E'\cdot t}\cdot\varphi' \tag{7}$$

lautet (6) in zeitfreier Gestalt:

$$\Delta_\xi\,\varphi' - \frac{8\,\pi^2 m}{h^2}\,(U\,(\xi) - E')\,\varphi' = 0. \tag{8}$$

Um Aufschluß zu gewinnen über die Zustände, welche das Atomion annehmen kann, sind die Eigenfunktionen und Eigenwerte von (8) zu bestimmen unter der Grenzbedingung, daß erstere im Unendlichen, d. h. für $s \gg Q$, endlich bleiben sollen. Die Eigenfunktionen sollen Kugelsymmetrie aufweisen. Im Grundzustand sei die Eigenfunktion φ' und der Eigenwert E'. φ' sei bereits normiert, so daß[1])

$$\int \varphi'^2 \cdot d\tau(\xi) = 1, \tag{9}$$

wo $d\tau(\xi) = d\xi\, d\eta\, d\zeta$ das Volumelement des Konfigurationenraums ξ, η, ζ des Atoms ist.

Wir benutzen nun noch die Gleichung des freien Elektrons

$$\Delta_\xi \varphi - \frac{8\pi^2 m}{h^2}(P - E)\,\varphi = 0, \tag{10}$$

ebenfalls unter der oben formulierten Grenzbedingung für das Unendliche und der Forderung der Kugelsymmetrie. φ sei diejenige Eigenfunktion, welche für $s \gg Q$ asymptotisch in φ' übergeht. Sie sei ebenfalls normiert:

$$\int \varphi^2 d\tau(\xi) = 1. \tag{11}$$

φ ist die Wellenfunktion eines freien Elektrons, welches in einer Kugel von sehr großem Radius eingeschlossen ist; die Wahrscheinlichkeit, das Elektron außerhalb der Kugel anzutreffen, ist gleich Null.

Die Eigenwerte E' und E können in bekannter Weise durch die zugehörige Eigenfunktion ausgedrückt werden. Mit Hilfe von (8), (9) bzw. (10), (11) wird

$$E' = \int \left\{\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\Delta_\xi \varphi' + U(\xi)\cdot\varphi'\right\}\varphi' \cdot d\tau(\xi), \tag{12}$$

$$E = \int \left\{\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\Delta_\xi \varphi + P\cdot\varphi\right\}\varphi \cdot d\tau(\xi). \tag{13}$$

§ 3. Die Wellengleichung des Leitungselektrons. Die Leitungselektronen im Kristallgitter können nach der Fermi-Diracschen Quantenstatistik dargestellt werden durch ein System stehender ψ-Wellen[2]). Ihre Zusammenstöße mit den Gitteratomen führen zu Streuung bzw. Beugung. In der Zeit zwischen zwei Stößen kann jedes Leitungselektron als frei behandelt werden.

Wir legen ein kubisches Kristallgitter zugrunde mit der Gitterkonstanten a. Der Ursprung des rechtwinkligen Koordinatensystems x, y, z

[1]) Wenn φ' nicht reell ist, so ist die Normierung im komplexen Sinne vorzunehmen, also $\int \varphi' \bar{\varphi}'\, d\tau(\xi) = 1$.

[2]) E. Schrödinger, Phys. ZS. **27**, 95, 1926.

liege in einem Gitterpunkt[1]), die Richtungen der Koordinatenachsen mögen in die Richtungen der drei Kanten des Elementarwürfels fallen. Wir betrachten dann ein quaderförmiges Stück des Kristalles, dessen Kanten parallel den Koordinatenachsen liegen, und dessen Kantenlängen $M_1 a$, $M_2 a$, $M_3 a$ sind, wo M_1, M_2, M_3 große ganze Zahlen sind. Mit Rücksicht auf spätere Überlegungen in § 8 wählen wir als Begrenzungsebenen

$$x = \frac{a}{2},\ x = (M_1 + \tfrac{1}{2})\, a;\ y = \frac{a}{2},\ y = (M_2 + \tfrac{1}{2})\, a;\ z = \frac{a}{2},\ z = (M_3 + \tfrac{1}{2})\, a. \quad (14)$$

Die einem freien Elektron mit den Koordinaten x, y, z zuzuordnende Wellengleichung lautet

$$\Delta_x \psi_l - \frac{8\pi^2 m}{h^2} P \psi_l - \frac{4\pi i m}{h} \dot{\psi}_l = 0, \quad (15)$$

wobei

$$\Delta_x = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (16)$$

Dem physikalischen Problem angemessen ist die Randbedingung, welche verlangt, daß ψ_l, ebenso die Ableitung in Richtung der Normalen, $\partial\psi/\partial\nu$, in einander gegenüberliegenden Punkten der Begrenzungsfläche des Grundgebietes (welche also durch Verschiebung längs eines der drei den Grundquader definierenden Vektoren $M_1 a$, $M_2 a$, $M_3 a$ auseinander hervorgehen), gleiche Werte annehmen. Diese Randbedingung bewirkt eine dreifache räumliche Periodizität der Wellenfunktion ψ_l, so daß die von den Leitungselektronen herrührenden Eigenschaften des als unendlich ausgedehnt gedachten Kristalles überall bekannt sind, wenn sie in dem Grundgebiet bekannt sind.

Wir setzen, wie üblich, ψ_l in Abhängigkeit von der Zeit an als

$$\psi_l = \varepsilon^{\frac{2\pi i}{h} F \cdot t} \cdot \psi, \quad (17)$$

so daß ψ der zeitfreien Wellengleichung

$$\Delta_x \psi - \frac{8\pi^2 m}{h^2} (P - F)\, \psi = 0 \quad (18)$$

genügen muß. Lösungen dieser Differentialgleichung sind

$$\psi = \varepsilon^{i g l (x \alpha_0 + y \beta_0 + z \gamma_0)}, \quad (19)$$

welche ebene Wellen darstellen, deren Wellennormale die Richtungskosinus α_0, β_0, γ_0 hat, wobei

$$F = \frac{h^2}{8\pi^2 m} g^2 l^2 + P \qquad (l = 1, 2, 3, \ldots). \quad (20)$$

[1]) W. V. Houston, ZS. f. Phys. **48**, 450, 1928.

Die Richtungskosinus $\alpha_0 \beta_0 \gamma_0$ sowie die Konstante g werden so gewählt, daß die Randbedingungen erfüllt sind. Wird ferner gesetzt:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_0 &= 1, \quad \beta_0 = \gamma_0 = 0, \\ l &= M_1. \\ g &= \frac{2\pi}{M_1 a}, \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

so sind

$$\left.\begin{aligned} \psi_c &= \frac{\psi_c^0}{2}(\psi + \overline{\psi}) = \psi_c^0 \cdot \cos g l x, \\ \psi_s &= -\frac{i\psi_s^0}{2}(\psi - \overline{\psi}) = \psi_s^0 \cdot \sin g l x \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Eigenfunktionen des Randwertproblems. Sie stellen stehende Wellen dar und werden im folgenden besondere Bedeutung erlangen.

Die Amplituden ψ_c^0, ψ_s^0 werden so gewählt, daß die Eigenfunktionen (22) normiert sind:

$$\int \psi_c^2 \, d\tau(x) = 1, \qquad \int \psi_s^2 \, d\tau(x) = 1 \tag{23}$$

(die Integrale sind über den Grundquader zu erstrecken).

Die zugehörigen Eigenwerte F_c, F_s berechnen sich aus (18) unter Beachtung von (23) zu

$$\left.\begin{aligned} F_c &= \int \left\{\frac{-h^2}{8\pi^2 m} \Delta_x \psi_c + P\psi_c\right\} \psi_c \cdot d\tau(x), \\ F_s &= \int \left\{\frac{-h^2}{8\pi^2 m} \Delta_x \psi_s + P\psi_s\right\} \psi_s \cdot d\tau(x). \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

(Es ist natürlich $F_c = F_s = F$).

Sind die Gitterpunkte mit Atomionen besetzt, so hat die Wellenfunktion ψ_t' des Leitungselektrons der Gleichung zu genügen

$$\Delta_x \psi_t' - \frac{8\pi^2 m}{h^2} U(x) \psi_t' - \frac{4\pi i m}{h} \dot{\psi}_t' = 0, \tag{25}$$

welche die Zusammenstöße mit den Atomresten beherrscht.

Wir suchen auch für ψ_t' Lösungen von (25), welche von der Zeit periodisch abhängen und setzen

$$\psi_t' = \varepsilon^{\frac{2\pi i}{h} F' \cdot t} \cdot \psi', \tag{26}$$

worin ψ' der zeitfreien Wellengleichung

$$\Delta_x \psi' - \frac{8\pi^2 m}{h^2}(U(x) - F')\psi' = 0 \tag{27}$$

und den oben aufgestellten Randbedingungen genügen muß.

Eine Lösung ψ' läßt sich nach den Methoden der Beugungstheorie gewinnen[1]).

Die potentielle Energie $U(x)$ kann in eine trigonometrische Reihe entwickelt werden (da die Unendlichkeitsstellen die Dirichletschen Bedingungen erfüllen), welche wegen der zentrischen Symmetrie des Gitters nur cos-Glieder enthält, und die Form hat[2])

$$U(x) = \sum_{(g)} 2 v_g \cdot \cos 2\pi (\mathfrak{g}\mathfrak{r}); \tag{28}$$

Der Index g vertritt ein Indextripel $g_1 g_2 g_3$, $\mathfrak{r}$ ist der Vektor mit den Komponenten x, y, z

$$\mathfrak{g} = 2\pi (g_1 \mathfrak{b}_1 + g_2 \mathfrak{b}_2 + g_3 \mathfrak{b}_3), \tag{29}$$

$\mathfrak{b}_1$, $\mathfrak{b}_2$, $\mathfrak{b}_3$ sind die drei Grundvektoren des reziproken Gitters, also

$$|\mathfrak{b}_1| = |\mathfrak{b}_2| = |\mathfrak{b}_3| = \frac{1}{a}. \tag{29a}$$

Ferner kann jede Lösung von (27), welche einen „dynamisch abgeschlossenen" Vorgang (im Sinne von Ewald) beschreibt, dargestellt werden als Superposition einer dreifach unendlichen Schar ebener Wellen in der Form[2])

$$\psi' = \sum_{(g)} \sigma_g \cdot \varepsilon^{i (\mathfrak{k}_g \mathfrak{r})} \tag{30}$$

(der Index g vertritt wieder ein Indextripel $g_1 g_2 g_3$), worin $\mathfrak{k}_g$ der Ausbreitungsvektor der betreffenden Welle ist, und die Amplituden σ_g den linearen Gleichungen genügen müssen:

$$\sigma_h (K^2 + v_{000} - k_h^2) + \sum_{(g)}{}' v_g \sigma_{h-g} = 0 \tag{31}$$

(das Zeichen Σ' bedeutet, daß bei der Summation $\mathfrak{r}_{000}$ auszunehmen ist), mit den Abkürzungen[3])

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2} F' = K^2, \tag{32}$$

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{k}_h &= 2\pi (h_1 \mathfrak{b}_1 + h_2 \mathfrak{b}_2 + h_3 \mathfrak{b}_3) + \mathfrak{k}_0, \\ |\mathfrak{k}_h| &= k_h. \end{aligned}\right\} \quad \left\{\begin{array}{l}\text{(der Index } h \text{ steht}\\ \text{anstatt der drei}\\ \text{Indizes } h_1, h_2, h_3).\end{array}\right\} \tag{33}$$

---

[1]) M. v. Laue, Enc. d. math. Wiss. V, 24; P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **54**, 514, 1917; H. Bethe, Ann. d. Phys. **87**, 55, 1928.

[2]) H. Bethe, a. a. O., § 2; für die dort mit ψ_g bezeichneten Amplituden schreiben wir σ_g.

[3]) H. Bethe, a. a. O.

Die sämtlichen in (30) vorkommenden Ausbreitungsvektoren $\mathfrak{k}_g$ werden gefunden, indem man im reziproken Gitter den Ausbreitungspunkt $-\frac{\mathfrak{k}_0}{2\pi}$ aufsucht und von dort die Fahrstrahlen nach sämtlichen Gitterpunkten $\mathfrak{g}$ zieht[1]).

Das unendliche Gleichungssystem (31) läßt sich im allgemeinen nicht lösen. Wenn jedoch unter den in (30) superponierten Wellen einzelne „starke" Strahlen vorhanden sind, d. h. solche, welche durch die Größe ihrer Amplitude aus dem Gesamtfeld unzweideutig hervorragen, so kann auf einfache Weise eine Näherungslösung gewonnen werden. Stark sind diejenigen Strahlen, deren „Resonanzfaktoren"

$$K^2 + v_{000} - \mathfrak{k}^2_{h_1 h_2 h_3} \tag{34}$$

exakt oder angenähert gleich Null sind[2]).

Diese Bedingungen verlangen, daß im reziproken Gitter die Punkte (000) und $(h_1\, h_2\, h_3)$ alle auf oder nahe der sogenannten Ausbreitungskugel liegen, welche um den Punkt $-\frac{\mathfrak{k}_0}{2\pi}$ mit dem Radius $\frac{1}{2\pi}\sqrt{K^2 + v_{000}}$ geschlagen wird[3]). Die Konstruktion (Fig. 1) lehrt[4]), daß im kubischen Gitter ein System starker Wellen mit folgenden Ausbreitungsvektoren möglich ist:

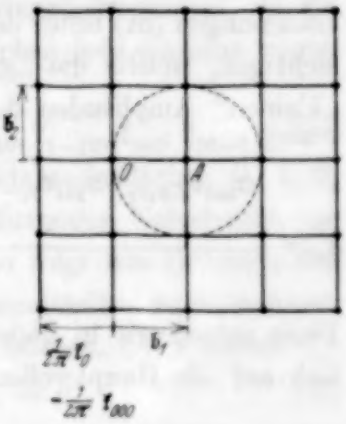


Fig. 1.
Reziprokes Gitter.

$$\mathfrak{k}_0 = -2\pi\mathfrak{b}_1,\ \mathfrak{k}_{000} = \mathfrak{k}_0,\ \mathfrak{k}_{200} = 2\pi\mathfrak{b}_1,\ \mathfrak{k}_{110} = -\mathfrak{k}_{1-10} = 2\pi\mathfrak{b}_2,$$
$$\mathfrak{k}_{101} = -\mathfrak{k}_{10-1} = 2\pi\mathfrak{b}_3. \tag{35}$$

---

[1]) H. Bethe, a. a. O.

[2]) Diese Bedingungen sind identisch mit den durch einen Brechungsindex modifizierten von Laueschen Beziehungen, welche für die Ausbreitungsvektoren lauten

$$(\mathfrak{a}_1, \mathfrak{k}_g - \mathfrak{k}_0) = 2\pi h_1, \ldots$$

vgl. v. Laue, Enc. d. math. Wiss. V, 24, S. 457ff. Die dort verwendeten Einheitsvektoren $\mathfrak{s}_0, \mathfrak{s}$ hängen mit den Ausbreitungsvektoren zusammen gemäß

$$\frac{2\pi}{\lambda}\mathfrak{s}_0 = \mathfrak{k}_0, \quad \frac{2\pi}{\lambda}\mathfrak{s} = \mathfrak{k}_g,$$

worin jedoch die Wellenlänge λ nicht die Vakuumwellenlänge λ_0 ist sondern mit letzterer vermittels des Brechungsindex V_{000} zusammenhängt gemäß $\lambda_0 = \lambda\sqrt{1 + \frac{V_{000}}{F^*}}$; $\frac{8\pi^2 m}{h^2} V_{000} = v_{000}$ ist das konstante Glied der trigonometrischen Reihe (28), ferner ist $K = \frac{2\pi}{n_0}$.

[3]) M. v. Laue, a. a. O. S. 461.

[4]) Der Ausbreitungspunkt $-\frac{\mathfrak{k}_0}{2\pi}$ ist mit A bezeichnet.

Für die Ausbreitungsvektoren gilt nach Definition[1])

$$|\mathfrak{k}_g| = \frac{2\pi}{\lambda}, \tag{36}$$

also muß wegen (29a) auch

$$\lambda = a, \tag{37}$$

d. h. die Wellenlänge gleich der Gitterkonstante sein.

Wir berechnen nun die zugehörigen Amplituden, indem wir in den Gleichungen (31) unter dem Summenzeichen nur diejenigen Glieder berücksichtigen, welche die „großen" Amplituden enthalten[2]). Dann sind die „kleinen" Amplituden durch die „großen" ausgedrückt:

$$\sigma_g = -\frac{\begin{array}{r}\sigma_{000}v_{g_1g_2g_3}+\sigma_{200}v_{g_1-2,g_2,g_3}+\sigma_{110}v_{g_1-1,g_2-1,g_3}+\sigma_{1-10}v_{g_1-1,g_2+1,g_3}\\ +\sigma_{101}v_{g_1-1,g_2,g_3-1}+\sigma_{10-1}v_{g_1-1,g_2,g_3+1}\end{array}}{K^2-k_g^2+v_{000}}. \tag{38}$$

Diese setzen wir in diejenigen Gleichungen des Systems (31) ein, welche sich auf die Hauptwellen beziehen, nämlich

$$\left.\begin{aligned}\sigma_{000}(K^2-k_{000}^2+v_{000}) &= -\sum{}' \sigma_g \cdot v_{-g_1,-g_2,-g_3},\\ \sigma_{200}(K^2-k_{000}^2+v_{000}) &= -\sum{}' \sigma_g \cdot v_{2-g_1,-g_2,-g_3},\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\end{aligned}\right\} \tag{39}$$

und erhalten daraus für die gesuchten Amplituden fünf lineare Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}&\sigma_{000}(K^2-k_{000}^2+v_{000}-V_{11})-\sigma_{200}V_{12}-\sigma_{110}V_{13}-\sigma_{1-10}V_{14}-\sigma_{101}V_{15}-\sigma_{10-1}V_{16}=0,\\ &-\sigma_{000}V_{21}+\sigma_{200}(K^2-k_{200}^2+v_{000}-V_{22})-\sigma_{110}V_{23}-\sigma_{1-10}V_{24}-\sigma_{101}V_{25}-\sigma_{10-1}V_{26}=0,\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\end{aligned}\right\} \tag{40}$$

wobei[3])

$$\left.\begin{aligned}V_{11}&=\sum\frac{v_g v_{-g}}{K^2+v_{000}-k_g^2}, \quad V_{12}=-v_{-200}+\sum\frac{v_{-g}v_{-2+g_1,g_2,g_3}}{K^2+v_{000}-k_g^2},\\ &\qquad V_{13}=-v_{-1-10}+\sum\frac{v_{-g}\cdot v_{-1+g_1,-1+g_2,g_3}}{K^2+v_{000}-k_g^2}, \quad \ldots;\\ V_{21}&=-v_{200}+\sum\frac{v_g v_{2-g_1,-g_2,-g_3}}{K^2+v_{000}-k_g^2}, \quad V_{22}=\sum\frac{v_{2-g_1,-g_2,-g_3}\cdot v_{-2+g_1,g_2,g_3}}{K^2+v_{000}-k_g^2}, \quad \ldots;\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\end{aligned}\right\} \tag{41}$$

---

[1]) H. Bethe, a. a. O. S. 67.
[2]) H. Bethe, a. a. O. S. 77.
[3]) H. Bethe, a. a. O. § 4 S. 78.

Dieses System linearer homogener Gleichungen ist auflösbar, wenn seine Determinante verschwindet:

$$\begin{vmatrix} (K^2 - k_{000}^2 + v_{000} - V_{11}), & V_{12}, & V_{13}, & \dots, \\ V_{21}, & (K^2 - k_{200}^2 + v_{000} - V_{22}), & V_{23}, & \dots, \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0, \quad (42)$$

welche Bedingung als Dispersionsgleichung behandelt werden kann und zur Bestimmung der „Resonanzfehler" bzw. der „Anpassung" und der „Anregungsfehler" dient[1]).

Die Lösung (30) befriedigt nun auch die Grenzbedingungen, da sie aus partikulären Lösungen aufgebaut ist, von welchen jede einzelne wegen (33) die Eigenschaft der Periodizität besitzt.

Die Wellen mit den Ausbreitungsvektoren $\mathfrak{k}_{110}$, $\mathfrak{k}_{1-10}$, $\mathfrak{k}_{101}$, $\mathfrak{k}_{10-1}$ gehen aus $\mathfrak{k}_{000} = \mathfrak{k}_0$ durch Reflexion an den Rhombendodekaederflächen (1, 1, 0) und (1, 0, 1) hervor. Da keine von diesen reflektierenden Netzebenen vor den anderen in bezug auf $\mathfrak{k}_0$ ausgezeichnet ist, so folgt aus Gründen der Symmetrie (was auch aus den Gleichungen (40) unmittelbar zu entnehmen wäre), daß die Amplituden einander gleich sein müssen. Wir setzen

$$\sigma_{110} = \sigma_{1-10} = \sigma_{101} = \sigma_{10-1} = \sigma_1, \quad (43)$$

ferner

$$\sigma_{000} - \sigma_{200} = \sigma; \qquad \sigma_{200} = \sigma_0. \quad (44)$$

Die Lösung (30) erhält nunmehr die Gestalt

$$\left.\begin{aligned} \psi' = \sigma \varepsilon^{i(\mathfrak{k}_{000}\mathfrak{r})} + \sigma_0 \left[\varepsilon^{+i(\mathfrak{k}_{000}\mathfrak{r})} + \varepsilon^{-i(\mathfrak{k}_{200}\mathfrak{r})}\right] + \sigma_1 \left[\varepsilon^{i(\mathfrak{k}_{110}\mathfrak{r})} + \varepsilon^{i(\mathfrak{k}_{1-10}\mathfrak{r})}\right] \\ + \sigma_1 \left[\varepsilon^{i(\mathfrak{k}_{101}\mathfrak{r})} + \varepsilon^{i(\mathfrak{k}_{10-1}\mathfrak{r})}\right] + \cdots, \end{aligned}\right\} \quad (45)$$

d. h.

$$\psi' = \sigma \varepsilon^{i(\mathfrak{k}_{000}\mathfrak{r})} + 2\sigma_0 \cdot \cos \frac{2\pi}{a} x + 2\sigma_1 \cdot \cos \frac{2\pi}{a} y + 2\sigma_1 \cdot \cos \frac{2\pi}{a} z + \cdots \quad (46)$$

und, wenn anstatt (35) der Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k}_0^* = +2\pi \mathfrak{b}_1$ gesetzt wird,

$$\overline{\psi}' = \sigma \varepsilon^{-i(\mathfrak{k}_{000}\mathfrak{r})} + 2\sigma_0 \cdot \cos \frac{2\pi}{a} x + 2\sigma_1 \cdot \cos \frac{2\pi}{a} y + 2\sigma_1 \cos \frac{2\pi}{a} z + \cdots \quad (47)$$

Durch Superposition von (46) und (47) entstehen Eigenfunktionen des Randwertproblems, welche (abgesehen von sehr kleinen Gliedern) stehende Wellen darstellen:

$$\left.\begin{aligned} \psi_c' &= \frac{1}{2}(\psi' + \overline{\psi}') = (\sigma + 2\sigma_0) \cos \frac{2\pi}{a} x + 2\sigma_1 \left[\cos \frac{2\pi}{a} y + \cos \frac{2\pi}{a} z\right] + \cdots, \\ \psi_s' &= -\frac{i}{2}(\psi' - \overline{\psi}') = \sigma \sin \frac{2\pi}{a} x + \cdots \end{aligned}\right\} \quad (48)$$

[1]) H. Bethe, a. a. O. S. 78ff. Das Bethesche Verfahren ist nur für zwei starke Strahlen ausgearbeitet. Da jedoch nach (35) die Beträge der Ausbreitungsvektoren einander gleich sind, so läßt sich dasselbe leicht auf den vorliegenden Fall von sechs starken Strahlen übertragen.

Die beiden Eigenfunktionen mögen, jeweils durch geeignete Wahl der Amplitude, normiert werden, so daß also

$$\left.\begin{aligned} \int \psi_c'^2 \, d\tau(x) &= 1, \\ \int \psi_s'^2 \, d\tau(x) &= 1. \end{aligned}\right\} \tag{49, 50}$$

(Die Integrationen sind über den Grundquader zu erstrecken.)

Die zu den Eigenfunktionen (48) gehörigen Eigenwerte F_c' bzw. F_s' berechnen sich aus der Wellengleichung (27) unter Berücksichtigung von (49):

$$\left.\begin{aligned} F_c' &= \int \left\{ -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \cdot \Delta_x \psi_c' + U(x)\, \psi_s' \right\} \psi_c' \, d\tau(x), \\ F_s' &= \int \left\{ -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \cdot \Delta_x \psi_s' + U(x)\, \psi_s' \right\} \psi_s' \, d\tau(x). \end{aligned}\right\} \tag{51, 52}$$

Es ist $F_c' = F_s' = F'$. Die Eigenfunktionen (48) bzw. ihr Eigenwert sind also entartet.

Außer (48) existieren noch weitere Eigenfunktionen der Wellengleichung (27). Wir bezeichnen sie mit

$$\psi_2', \quad \psi_3', \quad \dots \tag{53}$$

und ihre Eigenwerte mit

$$F_2', \quad F_3', \quad \dots \tag{54}$$

Allgemein läßt sich über sie nur soviel sagen, daß sie als „modulierte" ebene Wellen aufgefaßt werden können[1]), d. h. die Form haben

$$e^{i g l (x a_0 + y \beta_0 + z \gamma_0)} \cdot u_l(x y z). \tag{55}$$

Man kann auf die hohen Terme, welche in erster Linie interessieren, die Störungsrechnung anwenden[2]), wobei als ungestörte Eigenfunktionen die ebenen Wellen (19) zu nehmen sind. Die Eigenfunktionen (48) sowie diejenigen von (53), deren Eigenwerte von F_c' nur wenig verschieden sind, und welche deswegen als „beinahe entartet" zu betrachten sind, erweisen sich dann als vor allen übrigen ausgezeichnet dadurch, daß nur ihre Eigenwertstörungen und ihre Abweichungen von den ungestörten Eigenfunktionen beträchtlich sind.

§ 4. Die Wechselwirkung zwischen Leitungselektron und Serienelektron; Entartung. Um möglichst einfache Verhältnisse zu erhalten, nehmen wir zunächst an, daß das Leitungselektron (welches über das ganze Grund-

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928.

[2]) R. Peierls, Ann. d. Phys. **4**, 121, 1930; L. Nordheim, ebenda **9**, 607, 1931, § 2, 613/614.

gebiet verbreitet ist) zwar an allen Atomresten des Gitters gestreut wird, aber nur mit einem Serienelektron in Wechselwirkung tritt[1]).

Dem aus Serienelektron und Leitungselektron bestehenden wellenmechanischen Systems kann eine Wellenfunktion Π_t zugeordnet werden, welche der Wellengleichung genügt

$$(\Delta_\xi + \Delta_x)\,\Pi_t - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[U(\xi) + U(x) - \frac{e^2}{\varrho_0}\right]\Pi_t - \frac{4\pi i}{h}\dot{\Pi}_t = 0, \quad (56)$$

worin

$$\varrho_0 = |\mathfrak{r} - \mathfrak{q}| = \sqrt{(x-\xi)^2 - (y-\eta)^2 + (z-\zeta)^2} \quad (57)$$

den Abstand zwischen Serienelektron und Leitungselektron bedeutet. In zeitfreier Gestalt lautet diese Gleichung

$$(\Delta_\xi + \Delta_x)\,\Pi - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[U(\xi) + U(x) - \frac{e^2}{\varrho_0} - M\right]\Pi = 0. \quad (58)$$

M ist der zur Eigenfunktion Π gehörige Eigenwert. Die Grenzbedingungen sind angenähert dieselben wie in § 2 und 3.

Eigenlösungen von (58) lassen sich angeben, wenn die beiden Elektronen auf solche Gebiete beschränkt werden, daß entweder das Leitungselektron sich in großer Entfernung vom Atomrest und das Serienelektron in dessen Nähe befindet oder umgekehrt, wenn also entweder

$$s(xyz) \gg Q, \quad s(\xi\eta\zeta) \leqq Q \quad (59)$$

oder

$$s(xyz) \leqq Q, \quad s(\xi\eta\zeta) \gg Q. \quad (60)$$

In beiden Fällen ist $\frac{e^2}{\varrho_0} = 0$. Im Falle (59) ist $U(x) = P$, und Gleichung (58) lautet

$$(\Delta_\xi + \Delta_x)\,\Pi - \frac{8\pi^2 m}{h^2}[U(\xi) + P - M]\,\Pi = 0. \quad (61)$$

Eigenlösungen sind

$$\varphi'\,\psi_c \quad \text{sowie} \quad \varphi'\,\psi_s \quad (62)$$

mit dem Eigenwert

$$E' + F_c \quad \text{bzw.} \quad E' + F_s. \quad (63)$$

Im Falle (60) ist $U(\xi) = P$, und Gleichung (58) wird

$$(\Delta_t + \Delta_x)\,\Pi - \frac{8\pi^2 m}{h^2}[U(x) + P - M]\,\Pi = 0. \quad (64)$$

---

[1]) Die Wechselwirkung mit *allen* Serienelektronen wird in § 5 und 6 behandelt.

Eigenlösungen sind

$$\varphi\,\psi_c' \quad \text{sowie} \quad \varphi\,\psi_s' \tag{65}$$

mit dem Eigenwert

$$E + F_c' \quad \text{bzw.} \quad E + F_s'. \tag{66}$$

Wir benutzen (65) und (62) als Ausgangslösungen und gewinnen aus ihnen in erster Näherung Lösungen von (58). Dies ist möglich, wenn das aus Serienelektron und Leitungselektron bestehende System in nullter Näherung derart entartet ist, daß die zugehörigen Eigenwerte (63) und (66) zusammenfallen, also

$$E' + F_s = E + F_c'. \tag{67}$$

Der Grundterm E' des wasserstoffähnlichen Atoms φ' wird im allgemeinen beträchtlich verschieden sein von der Energie E des freien kugelsymmetrischen Elektrons φ. Daher muß wegen (67) auch die Termdifferenz $F_c' - F_s$ beträchtlich sein. Dies ist aber nach S. 514 nur der Fall bei den entarteten Eigenfunktionen ψ_c', ψ_s' mit dem Eigenwert F_c' und denjenigen, welche zu benachbarten Eigenwerten gehören. Wir spezialisieren aus diesem Grunde die folgenden Formeln sogleich auf diese Eigenfunktionen.

Wegen Gleichungen (12), (13), (24), (51, 52) tritt der Fall (67) dann und nur dann ein, wenn

$$\int \left\{ -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\,(\varphi' \cdot \Delta_\xi \varphi' + \varphi \cdot \Delta_\xi \varphi) + U(\xi) \cdot \varphi'^2 \right\} d\tau(\xi)$$

$$- \int \left\{ -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\,(\psi_c' \cdot \Delta_x \psi_c' + \psi_s \cdot \Delta_x \psi_s) + U(x) \cdot \psi_c'^2 \right\} d\tau(x) = 0. \tag{68}$$

Wir gehen von Linearkombinationen der beiden Näherungen (62), (65) aus:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= a\,\varphi\,\psi_c' + b\,\varphi'\,\psi_s, \\ \beta &= c\,\varphi\,\psi_c' + d\,\varphi'\,\psi_s. \end{aligned}\right\} \tag{69}$$

Die Konstanten a, b, c, d werden so gewählt, daß α, β normiert und aufeinander orthogonal sind[1]), also

$$\int \alpha^2 d\tau(\xi)\,d\tau(x) = 1, \quad \int \beta^2 d\tau(\xi)\,d\tau(x) = 1, \quad \int \alpha\beta\, d\tau(\xi)\,d\tau(x) = 0. \tag{70}$$

Wir machen für die Eigenfunktionen von (58) den Ansatz

$$\Pi_\alpha = \alpha + u_\alpha, \tag{71}$$

$$\Pi_\beta = \beta + u_\beta. \tag{72}$$

[1]) Wenn α, β nicht reell sind, so ist zu verlangen $\int \alpha\bar{\alpha}\, d\tau(\xi)\, d\tau(x), \ldots$

Setzt man Π_α in (58) ein und führt die Abkürzung ein

$$D(u) \equiv (\Delta_\xi + \Delta_x)\, u - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[U(\xi) + U(x) - \frac{e^2}{\varrho_0} - M\right] u, \quad (73)$$

so folgt

$$D(u_\alpha) + (\Delta_\xi + \Delta_x)(a\,\varphi\,\psi_c' + b\,\varphi'\,\psi_s)$$
$$- \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[U(\xi) + U(x) - \frac{e^2}{\varrho_0} - M\right](a\,\varphi\,\psi_c' + b\,\varphi'\,\psi_s) = 0. \quad (74)$$

Ebenso folgt durch Einsetzen von Π_β in (58):

$$D(u_\beta) + (\Delta_\xi + \Delta_x)(c\,\varphi\,\psi_c' + d\,\varphi'\,\psi_s)$$
$$- \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[U(\xi) + U(x) - \frac{e^2}{\varrho_0} - M\right](c\,\varphi\,\psi_c' + d\,\varphi'\,\psi_s) = 0. \quad (75)$$

Aus den Gleichungen (8), (10), (18), (27) folgern wir:

$$\left.\begin{aligned}
\Delta_\xi\,\varphi'\,\psi_s &= \frac{8\pi^2 m}{h^2}\,(U(\xi) - E')\,\varphi'\,\psi_s,\\
\Delta_\xi\,\varphi\,\psi_c' &= \frac{8\pi^2 m}{h^2}\,(P - E)\,\varphi\,\psi_c',\\
\Delta_x\,\varphi'\,\psi_s &= \frac{8\pi^2 m}{h^2}\,(P - F_s)\,\varphi'\,\psi_s,\\
\Delta_x\,\varphi\,\psi_c' &= \frac{8\pi^2 m}{h^2}\,(U(x) - F_c')\,\varphi\,\psi_c'.
\end{aligned}\right\} \quad (76)$$

Summation dieser vier Gleichungen ergibt unter Berücksichtigung von (67):

$$(\Delta_\xi + \Delta_x)(a\,\varphi\,\psi_c' + b\,\varphi'\,\psi_s) = -\frac{8\pi^2 m}{h^2}\,(E + F_c')\,(a\,\varphi\,\psi_c' + b\,\varphi'\,\psi_s)$$
$$+ \frac{8\pi^2 m}{h^2}\,a\,(P + U(x))\,\varphi\,\psi_c' + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\,b\,(U(\xi) + P)\,\varphi'\,\psi_s, \quad (77)$$

$$(\Delta_\xi + \Delta_x)(c\,\varphi\,\psi_c' + d\,\varphi'\,\psi_s) = -\frac{8\pi^2 m}{h^2}\,(E' + F_s)\,(c\,\varphi\,\psi_c' + d\,\varphi'\,\psi_s)$$
$$+ \frac{8\pi^2 m}{h^2}\,c\,(P + U(x))\,\varphi\,\psi_c' + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\,d\,(U(\xi) + P)\,\varphi'\,\psi_s. \quad (78)$$

Ersetzt man in (74) und (75) jeweils das zweite Glied durch (77) bzw. (78), so wird

$$D(u_\alpha) - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + F_c' - M - \frac{e^2}{\varrho_0} + P\right)(a\varphi\psi_c' + b\varphi'\psi_s)$$
$$- \frac{8\pi^2 m}{h^2} a\, U(\xi)\, \varphi\, \psi_c' - \frac{8\pi^2 m}{h^2} b\, U(x)\, \varphi'\psi_s = 0, \tag{79}$$

$$D(u_\beta) - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E' + F_s - M - \frac{e^2}{\varrho_0} + P\right)(c\varphi\psi_c' + d\varphi'\psi_s)$$
$$- \frac{8\pi^2 m}{h^2} c\, U(\xi)\, \varphi\, \psi_c' - \frac{8\pi^2 m}{h^2} d\, U(x)\, \varphi'\psi_s = 0. \tag{80}$$

Wenn der Ansatz (71), (72) Eigenfunktionen zu dem Eigenwert M ergeben soll, so müssen die Gleichungen (79), (80) für diesen Eigenwert M der homogenen Gleichung (58) nach u_α, u_β auflösbar sein. Notwendige und hinreichende Bedingung dafür ist, daß die Inhomogenitäten dieser Gleichungen, welche wir abgekürzt schreiben:

$$J_\alpha = \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + F_c' - M - \frac{e^2}{\varrho_0} + P\right)(a\varphi\psi_c' + b\varphi'\psi_s)$$
$$+ \frac{8\pi^2 m}{h^2} a\, U(\xi)\, \varphi\, \psi_c' + \frac{8\pi^2 m}{h^2} b\, U(x)\, \varphi'\psi_s, \tag{81}$$

$$J_\beta = \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E' + F_s - M - \frac{e^2}{\varrho_0} + P\right)(c\varphi\psi_c' + d\varphi'\psi_s)$$
$$+ \frac{8\pi^2 m}{h^2} c\, U(\xi)\, \varphi\, \psi_c' + \frac{8\pi^2 m}{h^2} d\, U(x)\, \varphi'\psi_s, \tag{82}$$

zu den Eigenfunktionen Π_α, Π_β der homogenen Gleichung (58) orthogonal sind, daß also:

$$\int J_\alpha \Pi_\alpha \cdot d\tau(\xi)\, d\tau(x) = \int J_\beta \Pi_\beta \cdot d\tau(\xi)\, d\tau(x) = 0, \tag{83}$$

$$\int J_\alpha \Pi_\beta \cdot d\tau(\xi)\, d\tau(x) = \int J_\beta \Pi_\alpha\, d\tau(\xi)\, d\tau(x) = 0. \tag{84}$$

Wir betrachten zunächst die Bedingungen (84), in welchen wir die Glieder mit u_α bzw. u_β als kleine Größen vernachlässigen:

$$0 = \int J_\alpha \Pi_\beta\, d\tau(\xi)\, d\tau(x)$$
$$= \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E + F_c' - M + P)\int (a\varphi\psi_c' + b\varphi'\psi_s)(c\varphi\psi_c' + d\varphi'\psi_s)\, d\tau(\xi)\, d\tau(x)$$
$$+ \frac{8\pi^2 m}{h^2} ac \int U(\xi)\, \varphi^2\, \psi_c'^2\, d\tau(\xi)\, d\tau(x) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} bd \int U(x)\, \varphi'^2\, \psi_s^2\, d\tau(\xi)\, d\tau(x)$$
$$+ \frac{8\pi^2 m}{h^2}\int [a\, d\, U(\xi) + b\, c\, U(x)]\, \varphi\psi_c'\, \varphi'\psi_s \cdot d\tau(\xi)\, d\tau(x)$$
$$- \frac{8\pi^2 m}{h^2}\int \frac{e^2}{\varrho_0}(a\varphi\psi_c' + b\varphi'\psi_s)(c\varphi\psi_c' + d\varphi'\psi_s)\, d\tau(\xi)\, d\tau(x). \tag{85}$$

Das erste Integral ist $= 0$ wegen der Orthogonalität von α und β. Aus (85) folgt also die Bedingung

$$\begin{aligned} 0 = {} & a c \int U(\xi)\, \varphi^2\, d\tau(\xi) + b d \int U(x)\, \psi_s^2\, d\tau(x) \\ & + \int [a d\, U(\xi) + b c\, U(x)]\, \varphi\, \psi_c' \varphi'\, \psi_s\, d\tau(\xi)\, d\tau(x) \\ & - \int \frac{e^2}{\varrho_0} (a\, \varphi\, \psi_c' + b\, \varphi'\, \psi_s)\, (c\, \varphi\, \psi_c + d\, \varphi'\, \psi_s)\, d\tau(\xi)\, d\tau(x). \end{aligned}$$

Aus $\int J_\beta \Pi_\alpha\, d\tau(\xi)\, d\tau(x) = 0$ folgt auf dieselbe Weise

$$\begin{aligned} 0 = {} & a c \int U(\xi)\, \varphi^2\, d\tau(\xi) + b d \int U(x)\, \psi_s^2\, d\tau(x) \\ & + \int [b c\, U(\xi) + a d\, U(x)]\, \varphi\, \psi_c' \varphi'\, \psi_s\, d\tau(\xi)\, d\tau(x) \\ & - \int \frac{e^2}{\varrho_0} (a\, \varphi\, \psi_c' + b\, \varphi'\, \psi_s)\, (c\, \varphi\, \psi_s' + d\, \varphi'\, \psi_s)\, d\tau(\xi)\, d\tau(x). \end{aligned}$$

Durch Addition und Subtraktion erhält man hieraus:

$$\begin{aligned} 0 = {} & a c \int U(\xi)\, \varphi^2\, d\tau(\xi) + b d \int U(x)\, \psi_s^2\, d\tau(x) \\ & + \tfrac{1}{2}(a d + b c) \int [U(\xi) + U(x)]\, \varphi\, \psi_c' \varphi'\, \psi_s\, d\tau(\xi)\, d\tau(x) \\ & - \int \frac{e^2}{\varrho_0} (a\, \varphi\, \psi_c' + b\, \varphi'\, \psi_s)\, (c\, \varphi\, \psi_c' + d\, \varphi'\, \psi_s)\, d\tau(\xi)\, d\tau(x), \qquad (86) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0 = {} & \int U(\xi) \cdot \varphi\, \varphi'\, d\tau(\xi) \int \psi_c' \psi_s\, d\tau(x) \\ & - \int U(x)\, \psi_c' \psi_s\, d\tau(x) \cdot \int \varphi\, \varphi'\, d\tau(\xi). \qquad (87) \end{aligned}$$

Diese beiden Forderungen (86), (87) treten zu der Bedingung (68) hinzu und sind mit dieser gemeinsam zu erfüllen.

Die Bedingungen (83) enthalten die Eigenwertdifferenzen $E + F_c' - M$ und $E' + F_s - M$. Um sie erfüllen zu können, lassen wir in Abänderung der anfänglich gestellten Aufgabe für den Eigenwert M zwei Werte M_α und M_β zu, welche sich aus den Gleichungen (83) berechnen und voneinander wenig verschieden sind. Die Entartung der Ausgangslösung ist, trotzdem die Eigenwerte etwas auseinanderfallen, nicht aufgehoben. Daß letztere nicht streng zusammenfallen, rührt daher, daß die Ladungswolken des Leitungs- und Serienelektrons in den verschiedenen Zuständen einander durchdringen. Die beiden Elektronen werden sich infolge dieser „Störung" miteinander austauschen mit der Frequenz $\frac{2\pi}{h}(M_\alpha - M_\beta)$. Die durch diesen „Resonanzaustausch" bedingten physikalischen (vermutlich

Kohäsions-) Eigenschaften der Metalle sollen hier nicht weiter verfolgt werden[1]). Vielmehr betrachten wir die Frequenz $\frac{2\pi}{h}(M_\alpha - M_\beta)$ als klein und die Zeitdauer eines Austausches als groß gegenüber denjenigen der in § 7 studierten Vorgänge.

§ 5. Das aus Leitungselektron und Gitterionen bestehende Gesamtsystem. Wir fassen nunmehr das Leitungselektron (x, y, z) mit den $M_1 \cdot M_2 \cdot M_3 = N$ Gitterionen des Grundgebietes bzw. deren Serienelektronen (ξ_i, η_i, ζ_i) zu einem wellenmechanischen System zusammen, dessen Wellenfunktion ϑ der zeitfreien Wellengleichung genügt:

$$(\Delta_{\xi_1} + \Delta_{\xi_2} + \cdots + \Delta_{\xi_N} + \Delta_x)\,\vartheta - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\Big[U(\xi_1) + U(\xi_2) + \cdots + U(\xi_N) + U(x) - \frac{e^2}{\varrho_{01}} - \frac{e^2}{\varrho_{02}} - \cdots - \frac{e^2}{\varrho_{12}} - \frac{e^2}{\varrho_{13}} - \cdots - \frac{e^2}{\varrho_{23}} - \frac{e^2}{\varrho_{24}} - \cdots - M\Big]\,\vartheta = 0. \quad (91)$$

Dabei ist ϱ_i der Vektor mit den Komponenten ξ_i, η_i, ζ_i, ferner:

$$\left.\begin{aligned} \Delta_{\xi_i} &= \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i^2}, \\ \varrho_{0i} &= |\mathfrak{r} - \varrho_i|, \quad \varrho_{ik} = |\varrho_i - \varrho_k|. \end{aligned}\right\} \quad (92)$$

(91) ist invariant gegenüber der Gruppe der $(N+1)!$ Vertauschungen der Elektronen d. h. der Koordinatentripel $(\xi_1\eta_1\zeta_1)\,(\xi_2\eta_2\zeta_2)\ldots(\xi_N\eta_N\zeta_N)\,(xyz)$. Der Eigenwert M ist also $(N+1)!$-fach. Wir suchen zu ihm ein vollständiges System linear unabhängiger Eigenfunktionen. Für eine derselben machen wir den Ansatz

$$\left.\begin{aligned} \vartheta_{\alpha 1}^{(01)} &= \Pi_\alpha^{(01)}(\xi_1 x)\cdot \Phi_1^{(01)}(\xi_2 \xi_3 \cdots \xi_N) + v_{\alpha 1}^{(01)}(\xi_1 \xi_2 \cdots \xi_N), \\ M &= M + L \end{aligned}\right\} \quad (93)$$

[1]) Aus diesem Grunde können wir darauf verzichten, die Terme in ihrer Abhängigkeit von den Gitterparametern zu berechnen, was naheliegend wäre in Analogie zu der Rolle, welche die Austauschkräfte in den Theorien des Heliumatoms (Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926; **39**, 499, 1926; **41**, 239, 1927), der homöopolaren Bindung (Heitler und London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927), sowie des Ferromagnetismus (Heisenberg, ZS. f. Phys. **49**, 619, 1928) spielen. Zum Unterschied von diesen benötigen wir genaue Kenntnis der Verteilung und Strömung der elektrischen Ladungen und müssen daher in erster Linie explizite Lösungen der Wellengleichung aufsuchen, was die eben erwähnten Theorien nicht nötig haben.

und haben dann die Gleichungen zu lösen:

$$(\Delta_{\xi_1} + \Delta_x)\, \Pi_a^{(01)} - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[U(\xi_1) + U(x) - \frac{e^2}{\varrho_{01}} - M\right]\Pi_a^{(01)} = 0, \tag{94}$$

$$(\Delta_{\xi_2} + \Delta_{\xi_3} + \cdots + \Delta_{\xi_N})\, \Phi_1^{(01)} - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[U(\xi_2) + U(\xi_3) + \cdots + U(\xi_N) - L\right]\Phi_1^{(01)} = 0, \tag{95}$$

$$(\Delta_{\xi_1} + \Delta_{\xi_2} + \cdots + \Delta_{\xi_N} + \Delta_x)\, v_{a_1}^{(01)} - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[U(\xi_1) + U(\xi_2) + \cdots + U(\xi_N) + U(x) - \frac{e^2}{\varrho_{01}} - \frac{e^2}{\varrho_{02}} - \cdots - \frac{e^2}{\varrho_{12}} - \frac{e^2}{\varrho_{13}} - \cdots - M\right] v_{a\,1}^{(01)} = \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[-\frac{e^2}{\varrho_{02}} - \frac{e^2}{\varrho_{03}} - \cdots - \frac{e^2}{\varrho_{12}} - \frac{e^2}{\varrho_{13}} - \cdots\right]\Pi_a^{(01)}\Phi_1^{(01)}. \tag{96}$$

Gleichung (94) ist identisch mit (58) und bereits in § 4 ausführlich behandelt. Es sind hier noch einige gruppentheoretische Überlegungen nachzutragen:

M ist ein zweifacher Eigenwert. (Wir nehmen an, daß außer der Austauschentartung keine sonstigen Entartungen vorhanden seien.) Jede Eigenfunktion ist darstellbar als lineare Kombination der beiden aus § 3 (71), (72), (69) entnommenen Eigenfunktionen

$$\varphi(\xi_1)\, \psi_c'(x) + b_\alpha u_\alpha + b_\beta u_\beta = \psi_1(\xi_1 x), \tag{97}$$

$$\varphi'(\xi_1)\, \psi_s(x) + b_\alpha' u_\alpha + b_\beta' u_\beta = \psi_2(\xi_1 x). \tag{98}$$

(94) ist invariant gegenüber der Gruppe $\mathfrak{G}_1$ der Permutationen der Elektronen (x) (ξ_1). Bedeutet P die Permutation $(\xi_1)|(x)$, so ist

$$\left.\begin{aligned} P\psi_1(\xi_1 x) &= \psi_1(x\,\xi_1) = a_{11}^P \cdot \psi_1(\xi_1 x) + a_{12}^P \cdot \psi_2(\xi_1 x), \\ P\psi_2(\xi_1 x) &= \psi_2(x\,\xi_1) = a_{21}^P \cdot \psi_1(\xi_1 x) + a_{22}^P \cdot \psi_2(\xi_1 x). \end{aligned}\right\} \tag{99}$$

Die Matrizen (a_{ik}^P) bilden eine „Darstellung" der Permutationsgruppe $\mathfrak{G}_1$. Wir gehen von diesen vermittels einer linearen Transformation $(s_{ik}) = S$ der Funktionen (97), (98) zu einer äquivalenten Darstellung über:

$$(a_{ik}'^P) = S^{-1}(a_{ik}^P)\, S, \tag{100}$$

und bestimmen S so, daß die in § 4 (71), (72) aufgestellten Lösungen $\Pi_\alpha = \Pi_\alpha^{(01)}$ bzw. $\Pi_\beta = \Pi_\beta^{(01)}$ gegenüber dieser Darstellung der Gruppe $\mathfrak{G}_1$ symmetrisch bzw. antisymmetrisch werden. Wir setzen also:

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 &= s_{11}\mu_1 + s_{12}\mu_2, \qquad \mu_1 = \bar{s}_{11}\psi_1 + \bar{s}_{12}\psi_2, \\ \psi_2 &= s_{21}\mu_1 + s_{22}\mu_2, \qquad \mu_2 = \bar{s}_{21}\psi_1 + \bar{s}_{22}\psi_2, \end{aligned}\right\} \tag{101}$$

wobei $S^{-1} = (\bar{s}_{ik})$. Dann wird unter Berücksichtigung von (69), (71), (72)

$$\Pi_a^{(01)} = a\psi_1 + b\psi_2 = (a s_{11} + b s_{21})\mu_1 + (a s_{12} + b s_{22})\mu_2,$$
$$\Pi_\beta^{(01)} = c\psi_1 + d\psi_2 = (c s_{11} + d s_{21})\mu_1 + (c s_{12} + d s_{22})\mu_2,$$

ferner unter Berücksichtigung von (99):

$$P\Pi_a^{(01)} = [(a \cdot a_{11}^P + b \cdot a_{21}^P) s_{11} + (a \cdot a_{12}^P + b \cdot a_{22}^P) s_{21}]\mu_1 + [(a \cdot a_{11}^P + b \cdot a_{21}^P) s_{12} + (a \cdot a_{12}^P + b \cdot a_{22}^P) s_{22}]\mu_2,$$
$$P\Pi_\beta^{(01)} = [(c \cdot a_{11}^P + d \cdot a_{21}^P) s_{11} + (a \cdot a_{12}^P + b \cdot a_{22}^P) s_{21}]\mu_1 + [(a \cdot a_{11}^P + b \cdot a_{21}^P) s_{12} + (a \cdot a_{12}^P + b \cdot a_{22}^P) s_{22}]\mu_2.$$

Wir berechnen nun die s_{ik} aus den Bedingungen

$$\left.\begin{aligned}
(a a_{11} + b a_{21}) s_{11} + (a a_{12} + b a_{22}) s_{21} &= a s_{11} + b s_{21},\\
(a a_{11} + b a_{21}) s_{12} + (a a_{12} + b a_{22}) s_{22} &= a s_{12} + b s_{22},\\
(c a_{11} + d a_{21}) s_{11} + (c a_{12} + d a_{22}) s_{21} &= c s_{11} + d s_{21},\\
(c a_{11} + d a_{21}) s_{12} + (c a_{12} + d a_{22}) s_{22} &= c s_{12} + d s_{22}.
\end{aligned}\right\} \quad (102)$$

Diese vier linearen homogenen Gleichungen sind auflösbar nach den vier Unbekannten s_{ik}, wenn die Determinante $\Delta = 0$ ist. Diese letztere Bedingung bestimmt zusammen mit (70) die vier Konstanten a, b, c, d. Nunmehr gilt also:

$$P\Pi_a^{(01)} = \Pi_a^{(01)}, \qquad P\Pi_\beta^{(01)} = -\Pi_\beta^{(01)}. \quad (103)$$

Diese Symmetrieeigenschaft bedeutet, daß die beiden Elektronen (ξ_1), (x) in $\Pi_a^{(01)}$ entgegengesetzten, in $\Pi_\beta^{(01)}$ gleichen Drall haben. Physikalisch existenzfähig ist also nach der Ausschließungsregel nur $\Pi_\beta^{(01)}$ allein. Da jedoch in § 7 die Entartung aufgehoben wird, so wird auch die symmetrische Lösung $\Pi_a^{(01)}$ von Bedeutung sein, um Aufschluß zu geben über die Art der Aufspaltung des Eigenwertes.

Lösungen von (95) lassen sich angeben, da wir die Eigenfunktionen der freien Ionen nach § 2 (8) kennen[1]). Wir bezeichnen dieselben mit $\varphi_1'(\xi_1)$, $\varphi_2'(\xi_2)$, ..., $\varphi_N'(\xi_N)$. Dann ist eine Eigenfunktion von (95):

$$\varphi_2'(\xi_2) \cdot \varphi_3'(\xi_3) \ldots \varphi_N'(\xi_N) = \Phi_1^{(01)}. \quad (104)$$

Seien ferner $P_1, P_2, P_3, \ldots$ die Permutationen der Elektronen $(\xi_2) \cdots (\xi_N)$, wobei P_1 die Identität ist, und symbolische Multiplikation bedeute, daß

---

[1]) Sie entstehen aus der Eigenfunktion φ' des § 2, indem dort der Fahrstrahl $\mathfrak{r}_m$ nacheinander zu allen Gitterpunkten gezogen wird.

auf die Argumente der Funktion die betreffende Permutation ausgeübt werde. Dann sind weitere Eigenfunktionen von (95):

$$\left.\begin{aligned} P_1 \Phi_1^{(01)} &= \Phi_1^{(01)}, \\ P_2 \Phi_1^{(01)} &= \Phi_2^{(01)}, \\ P_3 \Phi_1^{(01)} &= \Phi_3^{(01)}, \\ &\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{105}$$

Beispielsweise möge P_2 von den in irgendeiner Reihenfolge geordneten Variablentripeln die beiden ersten miteinander vertauschen, also

Es ist $$P_2 \Phi_1^{(01)} = \Phi_2^{(01)} = \varphi_2'(\xi_2)\,\varphi_3'(\xi_3)\,\varphi_4'(\xi_4)\ldots\varphi_N'(\xi_N). \tag{106}$$

$$\int [\Phi_i^{(01)}]^2\, d\tau(\xi_2)\, d\tau(\xi_3)\ldots d\tau(\xi_N) = 1 \quad (i = 1, 2, \ldots, (N-1)!). \tag{107}$$

Die inhomogene Gleichung (96) integrieren wir durch ein Verfahren sukzessiver Approximationen, indem wir die Glieder der Reihe

$$v_{a1}^{(01)} = v_1 + v_2 + v_3 + \cdots$$

aus den folgenden Gleichungen bestimmen:

$$(\Delta_{\xi_1} + \Delta_{\xi_2} + \cdots + \Delta_{\xi_N} + \Delta_x)\, v_1 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[-\frac{e^2}{\varrho_{02}} - \frac{e^2}{\varrho_{03}} - \cdots - \frac{e^2}{\varrho_{12}} - \cdots\right] \Pi_a^{(01)} \Phi_1^{(01)},$$

$$(\Delta_{\xi_1} + \Delta_{\xi_2} + \cdots + \Delta_{\xi_N} + \Delta_x)\, v_2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[U(\xi_1) + U(\xi_2) + \cdots + U(\xi_N) + U(x) - \frac{e^2}{\varrho_{01}} - \frac{e^2}{\varrho_{02}} - \cdots - \frac{e^2}{\varrho_{12}} - \cdots - \cdots - M\right] v_1,$$

$$(\Delta_{\xi_1} + \Delta_{\xi_2} + \cdots + \Delta_{\xi_N} + \Delta_x)\, v_3 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[U(\xi_1) + U(\xi_2) + \cdots + U(\xi_N) + U(x) - \frac{e^2}{\varrho_{01}} - \frac{e^2}{\varrho_{02}} - \cdots - \frac{e^2}{\varrho_{12}} - \cdots - \cdots - M\right] v_2,$$

$$\cdots\cdots\cdots

welches im Punkte $\mathfrak{R} - \mathfrak{R}' = 0$ unendlich wird[1]) wie

$$\frac{1}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}'|^{3N+1}},$$

dann folgt aus der Anwendung des Greenschen Satzes

$$v_1 = -\varkappa \int\left[-\frac{e^2}{\varrho_{02}} - \frac{e^2}{\varrho_{03}} - \cdots - \frac{e^2}{\varrho_{12}} - \cdots\right] \Pi_a^{(01)} \Phi_1^{(01)} \frac{u(\mathfrak{R}-\mathfrak{R}')}{|\mathfrak{R}-\mathfrak{R}'|^{3N+1}}\, d\tau',$$

$$v_2 = -\varkappa \int\left[U(\xi_1') + \cdots + U(\xi_N') + U(x') - \frac{e^2}{\varrho_{01}} - \frac{e^2}{\varrho_{02}} - \cdots - \frac{e^2}{\varrho_{12}} - \cdots - M\right] v_1 \frac{u(\mathfrak{R}-\mathfrak{R}')}{|\mathfrak{R}-\mathfrak{R}'|^{3N+1}} d\tau',$$

. . . . . .

wobei

$$d\tau' = d\tau(\xi_1') \cdot d\tau(\xi_2') \cdots d\tau(\xi_N')\, d\tau(x'),$$

ferner[2])

$$\varkappa = \frac{\Gamma\left(\frac{3(N+1)}{2} + 1\right)}{(N+1)(3N+1)\, 3\pi^{\frac{3(N+1)}{2}} \cdot u(0)} \frac{8\pi^2 m}{h^2}.$$

$v_{a1}^{(01)}$ ist eine kleine Größe und klingt mit dem Abstand von einem Gitterpunkt ab wie

$$\frac{u(0)}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}'|^{3N+1}}.$$

---

[1]) Die Existenz eines solchen wird folgendermaßen bewiesen:

Man setze

$$R = |\mathfrak{R} - \mathfrak{R}'|, \quad v = v(R),$$

dann wird:

$$(\Delta_{\xi_1} + \Delta_{\xi_2} + \cdots + \Delta_{\xi_N} + \Delta_x)\, v = \frac{d^2 v}{d R^2} + \frac{3(N+1)-1}{R} \cdot \frac{dv}{dR} = 0.$$

Zu dieser Differentialgleichung zweiter Ordnung gehört die determinierende Fundamentalgleichung [vgl. z. B. Schlesinger, Differentialgleichungen, Sammlung Schubert, Leipzig 1904, Kap. 3, S. 97, Gleichung (9)]:

$$\varrho(\varrho - 1) + (3N + 2)\varrho = 0, \quad \text{folglich} \quad \varrho = -(3N + 1).$$

Also hat die Lösung v die Gestalt

$$v = \frac{u(R)}{R^{3N+1}},$$

wo $u(R)$ in dem betreffenden Gebiet analytisch und $u(0) \neq 0$ ist.

[2]) Bei Ausführung des in der Potentialtheorie üblichen Grenzüberganges ist zu beachten, daß die Oberfläche der Kugel vom Radius R im n-dimensionalen Raum gleich

$$\frac{n\pi^{n/2} R^{n-1}}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)}$$

ist (vgl. z. B. Goursat, Cours d'analyse S. 390. Paris 1910.), wobei $\Gamma(z+1) = (z+1)\Gamma(z)$ ist. Im obenstehenden Fall ist $n = 3(N+1)$ zu setzen.

Wird in dem Ansatz (93) $\Pi_\alpha^{(01)}$ durch $\Pi_\beta^{(01)}$ ersetzt, so kann eine weitere Eigenfunktion $\vartheta_{\beta 1}^{(01)} = \Pi_\beta^{(01)} \Phi_1^{(01)} + v_{\beta 1}^{(01)}$ gewonnen werden, ebenso wenn $\Phi_1^{(01)}$ durch $\Phi_2^{(01)}$ ersetzt wird usw. Insgesamt erhält man auf diese Weise $2\,(N-1)!$ Eigenfunktionen:

$$\vartheta_{\alpha i}^{(01)} = \Pi_\alpha^{(01)} \Phi_i^{(01)} + v_{\alpha i}^{(01)}, \quad \vartheta_{\beta i}^{(01)} = \Pi_\beta^{(01)} \Phi_i^{(01)} + v_{\beta i}^{(01)} \quad (i = 1, 2, \ldots, (N-1)!). \tag{108a}$$

Wenn in dem Ansatz (93) anstatt der $(\xi_1)\,(x)$ die Elektronen $(\xi_2)\,(x)$ „bevorzugt" werden, d. h. gesetzt wird

$$\vartheta_{\alpha i}^{(02)} = \Pi_\alpha^{(02)} \Phi_i^{(02)} + v_{\alpha i}^{(02)}, \quad \vartheta_{\beta i}^{(02)} = \Pi_\beta^{(02)} \Phi_i^{(02)} + v_{\beta i}^{(02)} \quad (i = 1, 2, \ldots, (N-1)!), \tag{108b}$$

so können wieder $2\,(N-1)!$ linear unabhängige Lösungen von (91), welche auch von den vorherigen linear unabhängig sind, gewonnen werden, ebenso für jedes weitere Paar von Koordinatentripeln. Es gibt $\binom{N+1}{2} = \dfrac{(N+1)\,N}{1 \cdot 2}$ Elektronenpaare. Also sind

$$\frac{(N+1) \cdot N}{1 \cdot 2} \cdot 2 \cdot (N-1)! = (N+1)!$$

linear unabhängige Lösungen von (91) zu dem Eigenwert M gefunden. Da dieser gerade $(N+1)!$-fach ist, so bilden diese Eigenfunktionen ein vollständiges System. Dasselbe lautet also

$$\begin{gathered} \vartheta_{\alpha 1}^{(01)}, \vartheta_{\alpha 2}^{(01)}, \ldots, \vartheta_{\alpha 1}^{(02)}, \vartheta_{\alpha 2}^{(02)}, \ldots, \vartheta_{\alpha 1}^{(12)}, \vartheta_{\alpha 2}^{(12)}, \ldots, \vartheta_{\beta 1}^{(01)}, \\ \vartheta_{\beta 2}^{(01)}, \ldots, \vartheta_{\beta 1}^{(02)}, \vartheta_{\beta 2}^{(02)}, \ldots, \vartheta_{\beta 1}^{(12)}, \vartheta_{\beta 2}^{(12)}, \ldots \end{gathered} \tag{108}$$

Um die geringfügigen Eigenwertstörungen, welche von der gegenseitigen Beeinflussung der Eigenfunktionen (108) herrühren und mit ΔM bezeichnet werden mögen, berechnen zu können, ist in (91) der Eigenwert $M + \Delta M$ einzusetzen, und (96) wird

$$\begin{aligned} &(\Delta_{\xi_1} + \Delta_{\xi_2} + \cdots + \Delta_{\xi_N} + \Delta_x)\, v_{\alpha 1}^{(01)} \\ &-\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[U(\xi_1) + U(\xi_2) + \cdots + U(\xi_N) + U(x) - \frac{e^2}{\varrho_{01}} - \frac{e^2}{\varrho_{02}} - \cdots - (M + \Delta M)\right] v_{\alpha 1}^{(01)} \\ &= -\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[\frac{e^2}{\varrho_{02}} + \cdots + \frac{e^2}{\varrho_{12}} + \cdots + \Delta M\right] \Pi_\alpha^{(01)} \Phi_1^{(01)}. \end{aligned} \tag{109}$$

Diese Gleichung besitzt dann und nur dann eine Lösung $v_{\alpha 1}^{(01)}$, wenn ihre rechte Seite orthogonal ist zu den Eigenfunktionen der homogenen Gleichung mit gleichem Eigenwert. Hieraus ergibt sich, da

$$\int [\Pi_\alpha^{(01)} \Phi_1^{(01)}]^2\, d\tau = 1,$$

die Eigenwertstörung

$$\Delta M = -\int \left(\frac{e^2}{\varrho_{02}} + \frac{e^2}{\varrho_{03}} + \cdots + \frac{e^2}{\varrho_{12}} + \cdots\right) [\Pi_\alpha^{(01)} \Phi_1^{(01)}]^2\, d\tau,$$

wobei $d\tau = d\tau(\xi_1)\, d\tau(\xi_2) \ldots d\tau(\xi_N)\, d\tau(x)$.

Die übrigen Eigenfunktionen der homogenen Gleichung sind eo ipso orthogonal zu der Inhomogenität von (109), da die Integrale

$$\int [\Pi_a^{(01)} \Phi_i^{(01)}][\Pi_a^{(pq)} \Phi_i^{(pq)}]\, d\tau \text{ und } \int \left(\frac{e^2}{\varrho_{03}} + \cdots\right)[\Pi_a^{(01)} \Phi_1^{(01)}][\Pi_a^{(pq)} \Phi_i^{(pq)}]\, d\tau$$

zu vernachlässigen sind[1]).

Auf dieselbe Weise findet man zur Eigenfunktion $\vartheta_{a1}^{(02)}$ die Eigenwertstörung

$$\Delta M = -\int \left(\frac{e^2}{\varrho_{01}} + \frac{e^2}{\varrho_{03}} + \cdots + \frac{e^2}{\varrho_{12}} + \cdots\right)[\Pi_a^{(02)} \Phi_1^{(02)}]^2\, d\tau \text{ usw.}$$

Die Eigenwertstörungen werden auf diese Weise jeweils durch bestimmte Integrale über die Eigenfunktionen und die Potentiale der Wechselwirkung ausgedrückt.

Die Differentialgleichung (91) ist invariant gegenüber der Gruppe $\mathfrak{G}$ der Vertauschungen der Elektronen $(\xi_1), (\xi_2), \ldots, (\xi_N), (x)$. Die Darstellung derselben sei (B^P). χ sei diejenige lineare Kombination der Eigenfunktionen (108), welche gegenüber dieser Gruppe antisymmetrisch ist, für welche also gilt, wenn P irgendeine Permutation aus der Gruppe $\mathfrak{G}$ bedeutet:

$$P\chi = \eta_P \chi, \quad \text{wo} \quad \eta_P = \begin{cases} +1 & \text{(wenn } P \text{ gerade)}, \\ -1 & \text{(wenn } P \text{ ungerade)}. \end{cases}$$

Sie ist die der Ausschließungsregel genügende Eigenfunktion von (91), welche allein physikalisch existenzfähig ist.

Neben dem Eigenwert M existieren im allgemeinen noch andere, nahe benachbarte, Eigenwerte der Wellengleichung (91). Die zugehörigen antisymmetrischen Eigenfunktionen sind analog gebaut wie χ und haben angenähert die gleichen Eigenschaften.

§ 6. Berücksichtigung sämtlicher Leitungselektronen. Nach § 1 sind in dem elektrisch neutral gedachten Grundquader N Atomionen und N Leitungselektronen enthalten. Das i-te Leitungselektron habe die Koordinaten x_i, y_i, z_i. Die allgemeine Wellengleichung lautet dann:

$$(\Delta_{\xi_1} + \cdots + \Delta_{\xi_N} + \Delta_{x_1} + \cdots + \Delta_{x_N})\Theta - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\Big[U(\xi_1) + \cdots + U(\xi_N) + U(x_1) + \cdots + U(x_N)$$
$$- \frac{e^2}{\varrho_{12}} - \frac{e^2}{\varrho_{13}} - \cdots - \frac{e^2}{\varrho_{23}} - \frac{e^2}{\varrho_{24}} - \cdots$$
$$- \frac{e^2}{r'_{11}} - \frac{e^2}{r'_{12}} - \cdots - \frac{e^2}{r'_{22}} - \frac{e^2}{r'_{23}} - \cdots$$
$$- \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{13}} - \cdots - \frac{e^2}{r_{23}} - \frac{e^2}{r_{24}} - \cdots - M^*\Big]\Theta = 0. \qquad (110)$$

[1]) Der Beweis wird auf dieselbe Weise geführt wie S. 530ff. für das Verschwinden der Integrale (119), (120) usw.

Für die Bezeichnungen ist (92) zu beachten, ferner ist $\mathfrak{r}_i$ der Vektor mit den Komponenten x_i, y_i, z_i und

$$\Delta_{x_i} = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2},$$

$$r_{ik} = |\mathfrak{r}_i - \mathfrak{r}_k|, \quad r'_{ik} = |\mathfrak{r}_i - \varrho_k|,$$

$$x = x_1, \quad y = y_1 \quad z = z_1,$$

$$\varrho_{0k} = r'_{1k}.$$

Eigenfunktionen von (110) können gewonnen werden in der Gestalt

$$\Theta = \vartheta(\xi_1 \ldots \xi_N x_1) \cdot \Psi(x_2 \ldots x_N) + w(\xi_1 \ldots \xi_N x_1 \ldots x_N), \tag{111}$$

wobei

$$\Psi = \psi'_2(x_2)\, \psi'_3(x_3) \ldots \psi'_N(x_N)$$

und $\psi'_2(x_2), \ldots$ die aus § 3 bekannten Eigenfunktionen der Wellengleichung (27) sind, ferner w der inhomogenen Gleichung

$$(\Delta_{\xi_1} + \cdots + \Delta_{\xi_N} + \Delta_{x_1} + \cdots + \Delta_{x_N})\, w - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\Big[U(\xi_1) + \cdots + U(\xi_N) + U(x_1) + \cdots + U(x_N)$$

$$- \frac{e^2}{\varrho_{12}} - \cdots - \frac{e^2}{r'_{11}} - \cdots - \frac{e^2}{r_{12}} - \cdots - M^*\Big] w$$

$$= \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[-\frac{e^2}{r'_{22}} - \frac{e^2}{r'_{23}} - \cdots - \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{13}} - \cdots\right] \vartheta \Psi \tag{112}$$

genügt, zu deren Integration die auf S. 523 und 524 für $v^{(01)}_{\alpha 1}$ ausgearbeitete Methode dienen kann, und schließlich ϑ eine Eigenlösung der Wellengleichung (91) § 5 ist.

Wenn eine Eigenfunktion bekannt ist, so können durch Permutation der Variablentripel $(\xi_1) \ldots (\xi_N)$, $(x_1) \ldots (x_N)$ aus ihr $(2N)!$-Eigenfunktionen zu dem $(2N)!$-fachen Eigenwert M^* gewonnen werden, welche ein vollständiges und linear unabhängiges System bilden. Wir stellen von vornherein die Forderung auf, daß die Leitungselektronen für sich allein betrachtet werden können und der bisherigen wellenmechanischen Theorie der Elektrizitätsleitung in Metallen gehorchen. Es sind dann von den erwähnten Eigenlösungen nur diejenigen in Betracht zu ziehen, welche die Variablen $(x_1), (x_2), \ldots, (x_N)$ in mit dieser Theorie verträglicher Weise enthalten.

Stöße und Austauschwirkungen der Leitungselektronen untereinander werden also nicht berücksichtigt. Es genügt auf dieser Stufe der Betrachtung, eine Eigenfunktion der Form (111) den Untersuchungen zugrunde zu legen.

Die Funktion Ψ beschreibt das Verhalten der Leitungselektronen. Daß ψ'_c, ψ'_s darin nicht enthalten sind, ist belanglos, da sie entartete Eigen-

funktionen von (27) sind und von dem Effekt ihres abweichenden Verhaltens auf die gewöhnliche Leitfähigkeit abgesehen werden kann[1]).

Die Theorie der gewöhnlichen Leitfähigkeit bedient sich der Eigenfunktionen $\psi_2', \psi_3', \ldots$ bzw. Ψ. Daraus muß geschlossen werden[2]), daß in (111) das Glied $w(\xi_1, \ldots, \xi_N, z_1, \ldots, x_N)$, welches noch Abweichungen von den Aussagen der Funktion Ψ enthalten würde, gleich Null (oder sehr klein) zu setzen ist, und hieraus folgt wegen (112), daß in (110) die Wechselwirkungsglieder

$$\frac{e^2}{r_{22}'}, \frac{e^2}{r_{23}'}, \ldots, \frac{e^2}{r_{33}'}, \frac{e^2}{r_{34}'}, \ldots, \frac{e^2}{r_{12}}, \frac{e^2}{r_{13}}, \ldots, \frac{e^2}{r_{23}}, \frac{e^2}{r_{24}}, \ldots$$

zu vernachlässigen sind[3]).

Nach § 4 kann die Wechselwirkungsenergie zwischen den Eigenfunktionen ψ_c', ψ_s' und irgendeinem Serienelektron nicht vernachlässigt werden. Daher müssen die Wechselwirkungsglieder

$$\frac{e^2}{r_{11}'} = \frac{e^2}{\varrho_{01}}, \quad \frac{e^2}{r_{12}'} = \frac{e^2}{\varrho_{02}}, \quad \frac{e^2}{r_{13}'} = \frac{e^2}{\varrho_{03}}, \quad \ldots$$

beibehalten werden.

Gleichung (110) ist also zu schreiben:

$$(\Delta_{\xi_1} + \cdots + \Delta_{\xi_N} + \Delta_{x_1} + \cdots + \Delta_{x_N})\Theta - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\Big[U(\xi_1) + \cdots + U(\xi_N) + U(x_1) + \cdots + U(x_N)$$
$$- \frac{e^2}{\varrho_{01}} - \frac{e^2}{\varrho_{02}} - \cdots - \frac{e^2}{\varrho_{12}} - \frac{e^2}{\varrho_{13}} - \cdots - \frac{e^2}{\varrho_{23}} - \frac{e^2}{\varrho_{24}} - \cdots - M^*\Big]\Theta = 0. \qquad (113)$$

Ihre Eigenfunktionen haben nach dem vorigen die Gestalt

$$\Theta = \vartheta(\xi_1 \ldots \xi_N x_1)\ \Psi(x_2 \ldots x_N), \qquad (114)$$

worin Ψ als bekannt gelten kann, und wir haben uns im folgenden nur noch mit der aus § 5 bekannten Wellenfunktion ϑ zu beschäftigen.

§ 7. Die Elektronenwellen unter der Wirkung der Temperaturbewegung; Aufhebung der Entartung. Die Entartung des Systems der $(N+1)$ Elektronen $(\xi_1), \ldots, (\xi_N), (x)$ wird aufgehoben durch die kleine äußere Störung,

[1]) Vgl. Nordheim, Ann. d. Phys. **9**, 607, 1931, § 2, S. 614/615.

[2]) Dieser Schlußweise kommt natürlich nur heuristische Bedeutung zu. Eine strenge Begründung wäre möglich, wenn in der Theorie der gewöhnlichen Leitfähigkeit der noch ausstehende Nachweis erbracht würde, daß die Wechselwirkung der Leitungselektronen vernachlässigt werden darf.

[3]) Bzw. nur soweit berücksichtigt werden, als sie bereits in der Gestalt der Potentialfunktion U zum Ausdruck kommen.

welche von der Temperaturbewegung des Gitters herrührt[1]). Eine kleine, sonst beliebige, Deformation des Gitters bewirkt, daß das Potential

$$V(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N, x) = U(\xi_1) + U(\xi_2) + \cdots + U(\xi_N) + U(x) - \frac{e^2}{\varrho_{01}} - \frac{e^2}{\varrho_{02}} - \cdots - \frac{e^2}{\varrho_{12}} - \frac{e^2}{\varrho_{13}} - \cdots$$

sich ändert in

$$V'(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N, x) = V(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N, x) + W.$$

Über die „Störung" W läßt sich Genaueres aussagen auf Grund folgender Überlegung:

Infolge der Deformation verschieben sich die Gitterpunkte, in welchen wir die Atomkerne angeordnet denken, relativ zu dem „Gas" der Leitungselektronen. Dagegen werden die ein Atom konstituierenden Elektronen einschließlich des Serienelektrons vom Kern mitgenommen; eine relative Verschiebung zwischen Gitterpunkt und Serienelektron findet nicht statt[2]).

Man ist daher berechtigt anzunehmen, daß der Wert des Potentials an der Stelle (x, y, z) ebenso groß sei wie vor der Deformation an der Stelle $(x - f_x, y - f_y, z - f_z)$, wenn (f_x, f_y, f_z) die Verschiebung eines dem Gitter zugeordneten elastischen Kontinuums ist, also

$$V'(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N, x) = V(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N, x - f_x)$$
$$= V(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N, x) - f_x \frac{\partial V}{\partial x} - f_y \frac{\partial V}{\partial y} - f_z \frac{\partial V}{\partial z}.$$

Folglich ist:

$$-W(\xi_1 \ldots x) = f_x \frac{\partial V}{\partial x} + f_y \frac{\partial V}{\partial y} + f_z \frac{\partial V}{\partial z} = f_x \left[\frac{\partial U(x)}{\partial x} + e^2 \frac{x - \xi_1}{\varrho_{01}^3} + \cdots + e^2 \frac{x - \xi_N}{\varrho_{0N}^3} \right] + \cdots \quad (115)$$

W ist als kleine Störung am Potential der Gleichung (91) anzubringen.

Diese lautet nunmehr infolge der Störung

$$(\Delta_{\xi_1} + \cdots + \Delta_{\xi_N} + \Delta_x)\,\vartheta - \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left[U(\xi_1) + \cdots + U(\xi_N) + U(x) - \frac{e^2}{\varrho_{01}} - \frac{e^2}{\varrho_{02}} - \cdots - \frac{e^2}{\varrho_{12}} - \cdots + W - M \right] = 0. \quad (116)$$

Ihre Invarianz gegenüber der Gruppe $\mathfrak{G}$ ist durch das Störungsglied W aufgehoben. Sie ist noch invariant gegenüber den Vertauschungen sämtlicher Serienelektronen untereinander.

Wir berechnen nun den Einfluß der Störung auf die antisymmetrische Eigenfunktion χ nach der Methode der Variation der Konstanten[3]). Die

[1]) In den bisherigen Überlegungen war dasselbe beim absoluten Nullpunkt gedacht.

[2]) Eine Deformation der Ionen selbst kann in Anbetracht der geringen Elongationen in der Nähe des absoluten Nullpunktes außer Betracht bleiben.

[3]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **83**, 956, 1927.

Koeffizienten derselben werden infolge der Störung langsam veränderliche Funktionen der Zeit. Die Elemente der Störungsmatrix sind bestimmte Integrale der folgenden drei Typen

$$\int W \vartheta_{ai}^{(pq)} \vartheta_{ak}^{(rs)} d\tau, \quad \int W \vartheta_{ai}^{(pq)} \vartheta_{\beta k}^{(rs)} d\tau, \quad \int W \vartheta_{\beta i}^{(pq)} \vartheta_{\beta k}^{(rs)} d\tau. \tag{117}$$

Von diesen läßt sich zeigen, daß

$$\left.\begin{aligned} &\varepsilon_l^{(0)} = \int W [\vartheta_{ai}^{(01)}]^2 d\tau, \ \varepsilon_l'^{(0)} = \int W \vartheta_{ai}^{(01)} \vartheta_{\beta i}^{(01)} d\tau, \ \varepsilon_l''^{(0)} = \int W [\vartheta_{\beta i}^{(01)}] d\tau, \\ &\varepsilon_i^{(1)} = \varepsilon_l^{(2)} = \cdots = \varepsilon_l, \ \varepsilon_l'^{(1)} = \varepsilon_l'^{(2)} = \cdots = \varepsilon_l', \ \varepsilon_l''^{(1)} = \varepsilon_l''^{(2)} = \cdots = \varepsilon_l'', \end{aligned}\right\} \tag{118}$$

alle anderen der Größenordnung nach überragen.

Wir betrachten zu dem Zweck zunächst die Integrale

$$\int W \vartheta_{ai}^{(01)} \vartheta_{ak}^{(01)} d\tau \qquad (i \neq k). \tag{119}$$

Wegen (108 a), (71) lauten dieselben, wenn kleine Größen vernachlässigt werden:

$$\int W [\alpha^{(01)}]^2 \Phi_i^{(01)} \Phi_k^{(01)} d\tau$$

und schreiben sich für die Indizes $i = 1$, $k = 2$ wegen (104), (106):

$$\int W [\alpha^{(01)}]^2 \varphi_2'(\xi_2) \varphi_3'(\xi_3) \cdots \varphi_N'(\xi_N) \varphi_2'(\xi_3) \varphi_3'(\xi_2) \cdots \varphi_N'(\xi_N) d\tau.$$

Dieses Integral ist vernachlässigbar klein, weil der Integrand den Faktor $[\varphi_2'(\xi_2) \cdot \varphi_3'(\xi_2)]$ enthält, welcher für alle Werte von (ξ_2, η_2, ζ_2) nahezu verschwindet; denn $\varphi_2'(\xi_2)$ ist endlich nur in der Umgebung des Gitterpunktes $(m_1^{(2)} a, m_2^{(2)} a, m_3^{(2)} a)$ und $\varphi_3'(\xi_2)$ nur in der Umgebung des Gitterpunktes $(m_1^{(3)} a, m_2^{(3)} a, m_3^{(3)} a)$.

Entsprechendes gilt für die übrigen Indizes $i \neq k$.

Von den Integralen

$$\int W \vartheta_{ai}^{(01)} \vartheta_{ak}^{(12)} d\tau \tag{120}$$

schreibt sich dasjenige mit den Indizes $i = 1$, $k = 2$ wiederum wegen (108 a), (71), (104), (106):

$$\int W [\alpha^{(01)} \cdot \alpha^{(12)}] \varphi_2'(\xi_2) \varphi_3'(\xi_3) \varphi_4'(\xi_4) \ldots \varphi_N'(\xi_N) \varphi_1'(\xi_3) \varphi_3'(x) \varphi_4'(\xi_4) \ldots \varphi_N'(\xi_N) d\tau. \tag{121}$$

Dasselbe ist gleich Null wegen des Faktors $[\varphi_3'(\xi_3) \cdot \varphi_1'(\xi_3)]$.

Entsprechendes gilt für die übrigen Indizes.

Die Integrale

$$\int W \vartheta_{ai}^{(12)} \vartheta_{ak}^{(12)} d\tau \qquad (i \neq k)$$

berechnen sich im Falle $i = 1$, $k = 2$ gemäß (104), (106) zu:

$$\int W [\alpha^{(12)}]^2 \varphi_1'(x) \varphi_3'(\xi_3) \varphi_4'(\xi_4) \cdots \varphi_N'(\xi_N) \varphi_1'(\xi_3) \varphi_2'(x) \varphi_4'(\xi_4) \cdots \varphi_N'(\xi_N) d\tau$$

und verschwinden wegen des Faktors $[\varphi_3'(\xi_3) \cdot \varphi_1'(\xi_3)]$.

Das entsprechende gilt für die übrigen Indizes $i \neq k$.

Analoge Überlegungen ergeben, daß auch die Integrale

$$\int W \vartheta_{ai}^{(12)} \vartheta_{ak}^{(21)} d\tau \qquad (i \neq k)$$

zu vernachlässigen sind usw.

Im Falle $i = k$ müssen zunächst die Integrale

$$\int W \vartheta_{ai}^{(01)} \vartheta_{ai}^{(12)} d\tau$$

mit (118) verglichen werden.

Wenn kleine Größen vernachlässigt werden, so reduzieren sich letztere wegen (108a), (71), (72) auf

$$\int W [\alpha^{(01)}]^2 [\Phi_i^{(01)}]^2 d\tau, \quad \int W \alpha^{(01)} \beta^{(01)} [\Phi_i^{(01)}]^2 d\tau, \quad \int W [\beta^{(01)}]^2 [\Phi_i^{(01)}]^2 d\tau.$$

Für die Indizes $l = 1$, $i = 1$ gilt wegen (115) und (107)

$$\left.\begin{aligned} &\int W [\alpha^{(01)}]^2 [\Phi_1^{(01)}]^2 d\tau = A + B; \\ A &= \int f_x \frac{\partial U(x)}{\partial x} [\alpha^{(01)}]^2 d\tau(\xi_1) d\tau(x) + \cdots, \\ B &= \int f_x e^2 \frac{(x-\xi_1)}{\varrho_{01}^3} [\alpha^{(01)}]^2 d\tau(\xi_1) d\tau(x) + \int f_x \frac{(x-\xi_2)}{\varrho_{02}^3} [\alpha^{(01)}]^2 [\Phi_1^{(01)}]^2 d\tau + \cdots \end{aligned}\right\} \quad (122)$$

In B sind alle Integrale nur über die Umgebung jeweils eines einzigen Gitterpunktes zu erstrecken. Denn es ist z. B. im ersten Gliede (ξ_1, η_1, ζ_1) auf die Umgebung des Gitterpunktes $(m_1^{(1)}a, m_2^{(1)}a, m_3^{(1)}a)$ beschränkt, da für andere Werte von (ξ_1, η_1, ζ_1) die Lösung $\alpha^{(01)}$ und damit der Integrand verschwindet; ferner ist $e^2 \frac{x-\xi_1}{\varrho_{01}^3}$ bereits vernachlässigbar klein, wenn ϱ_{01} von der Größenordnung der Gitterkonstante a wird. Im zweiten Gliede ist (ξ_2, η_2, ζ_2) auf die Umgebung des Gitterpunktes $(m_1^{(2)}a, m_2^{(2)}a, m_3^{(2)}a)$ beschränkt, da $\Phi_1^{(01)} = \varphi_2'(\xi_2)\, \varphi_3'(\xi_3) \ldots \varphi_N'(\xi_N)$ den Faktor $\varphi_2'(\xi_2)$ enthält usw. A kann gesetzt werden, da $U(x), \alpha^{(01)}$ periodisch in x, y, z sind und ferner $f_x f_y f_z$ langsam veränderliche Funktionen von x, y, z sind:

$$A = [f_x(m_1^{(1)}a, m_2^{(1)}a, m_3^{(1)}a) + f_x(m_1^{(2)}a, m_2^{(2)}a, m_3^{(2)}a) + \cdots] \cdot \int_0^a \frac{\partial U(x)}{\partial x} [\alpha^{(01)}]^2 d\tau(\xi_1) d\tau(x) + \cdots, \qquad (122a)$$

besteht also ebenfalls aus N Anteilen, von denen jeder nur einem Gitterpunkt zugehört.

Betrachten wir demgegenüber $\int W\,\vartheta_{\alpha 1}^{(0\,1)}\,\vartheta_{\alpha 1}^{(1\,2)}\,d\tau$ oder bei Vernachlässigung kleiner Größen:

$$\int W\,\vartheta_{\alpha 1}^{(0\,1)}\,\vartheta_{\alpha 1}^{(1\,2)}\,d\tau = A_1 + B_1;$$

$$A_1 = \int f_x \frac{\partial U(x)}{\partial x}\,\alpha^{(0\,1)}\alpha^{(1\,2)}\Phi_1^{(0\,1)}\Phi_1^{(1\,2)}\,d\tau + \cdots,$$

$$B_1 = \int f_x e^2 \frac{x-\xi_1}{\varrho_{0\,1}^3}\alpha^{(0\,1)}\alpha^{(1\,2)}\Phi_1^{(0\,1)}\Phi_1^{(1\,2)}\,d\tau + \int f_x e^2 \frac{x-\xi_2}{\varrho_{0\,2}^3}\alpha^{(0\,1)}\alpha^{(1\,2)}\Phi_1^{(0\,1)}\Phi_1^{(1\,2)}\,d\tau + \cdots,$$

so besteht das Integral A_1 nur aus einem Beitrag aus der Umgebung des Gitterpunktes $(m_1^{(1)}a, m_2^{(1)}a, m_3^{(1)}a)$, da $\Phi_1^{(1\,2)} = \varphi_1'(x)\,\varphi_3'(\xi_3)\,\varphi_4'(\xi_4)\ldots\varphi_N(\xi_N)$ wegen des Faktors $\varphi_1'(x)$ nur für diese Werte von x, y, z von Null verschieden ist. Es ist also

$$A_1 = f_x(m_1^{(1)}a, m_2^{(1)}a, m_3^{(1)}a)\cdot\int_0^a \frac{\partial U(x)}{\partial x}\,\alpha^{(0\,1)}\alpha^{(1\,2)}\Phi_1^{(0\,1)}\Phi_1^{(1\,2)}\,d\tau + \cdots$$

von derselben Größenordnung wie der zum gleichen Gitterpunkt gehörige Beitrag von A nach (122a).

Ebenso liefert B_1 nur einen zum Gitterpunkt $(m_1^{(1)}a, m_2^{(1)}a, m_3^{(1)}a)$ gehörigen Beitrag, da im Integranden wegen der Faktoren $\Phi_1^{(1\,2)}$ und $\alpha^{(0\,1)}$ die Variablen x, y, z und ξ_1, η_1, ζ_1 auf die Umgebung des Gitterpunktes $(m_1^{(1)}a, m_2^{(1)}a, m_3^{(1)}a)$ beschränkt sind. Dieser Beitrag ist ebenfalls von derselben Größenordnung wie der zum gleichen Gitterpunkt gehörige Beitrag von B nach (122). In A_1 und B_1 fehlen also alle in A und B enthaltenen Beiträge jeweils bis auf einen. Das Integral $A_1 + B_1$ ist daher gegenüber $A + B$ vernachlässigbar klein.

Auf dieselbe Weise ergibt sich, daß

$$\int W[\vartheta_{\alpha i}^{(1\,2)}]^2\,d\tau, \quad \int W\,\vartheta_{\alpha i}^{(1\,2)}\,\vartheta_{\alpha i}^{(2\,3)}\,d\tau$$

zu vernachlässigen sind usw.

Schließlich ist noch zu zeigen, daß auch die Integrale

$$\int W\,\vartheta_{\alpha i}^{(0\,1)}\,\vartheta_{\alpha i}^{(0\,2)}\,d\tau\ldots$$

verschwinden. Für $i = 1$ ergibt sich mit Hilfe von[1]) (108a), (108b), (71), (72), (69)

$$\begin{aligned} &a^2\int W\varphi_1(\xi_1)\,\varphi_1'(\xi_1)\,\varphi_2(\xi_2)\,\varphi_2'(\xi_2)\,\varphi_c'^2(x)\,\varphi_3'^2(\xi_3)\ldots d\tau \\ &+ ab\int W\varphi_1(\xi_1)\,\varphi_1'(\xi_1)\,\varphi_2'^2(\xi_2)\,\varphi_c'(x)\,\varphi_s(x)\,\varphi_3'^2(\xi_3)\ldots d\tau \\ &+ b^2\int W\varphi_1'^2(\xi_1)\,\varphi_2'^2(\xi_2)\,\varphi_s^2(x)\,\varphi_3'^2(\xi_3)\ldots d\tau \\ &+ ab\int W\varphi_1'^2(\xi_1)\,\varphi_2(\xi_2)\,\varphi_2'(\xi_2)\,\varphi_c'(x)\,\varphi_s(x)\,\varphi_3'^2(\xi_3)\ldots d\tau. \end{aligned} \quad (123)$$

[1]) Die Funktionen $\varphi_1, \varphi_2, \ldots$ entstehen aus der Eigenfunktion φ des § 2, indem dort der Fahrstrahl $\mathfrak{r}_m$ nach allen Gitterpunkten gezogen wird.

Dieser Ausdruck kann zu Null gemacht werden durch besondere Wahl der Funktion $\varphi_1(\xi_1)$. Letztere gehört zu dem Eigenwert E der Wellengleichung (10), welcher immer mehrfach ist[1]).

$\varphi_1(\xi_1)$ enthält also mindestens zwei willkürliche Konstanten, welche wir so wählen, daß einerseits die Normierungsbedingung (11) erfüllt ist und andererseits der Ausdruck (123) verschwindet.

Durch diese Festlegung der in $\varphi_1(\xi_1)$ enthaltenen Konstanten werden auch alle übrigen Integrale

$$\int W \vartheta_{\alpha i}^{(01)} \vartheta_{\alpha i}^{(0s)} d\tau = 0.$$

Wir brauchen also von den Elementen der Störungsmatrix (117) nur die (118) zu berücksichtigen. Wenn die Koeffizienten der antisymmetrischen Eigenfunktion χ mit b_l, b_l' bezeichnet werden, so reduzieren sich demnach die Störungsgleichungen auf

$$\left.\begin{aligned} \dot{b}_l &= \frac{2\pi i}{h}(\varepsilon_l b_l + \varepsilon_l' b_l') \\ \dot{b}_l' &= \frac{2\pi i}{h}(\varepsilon_l' b_l + \varepsilon_l'' b_l') \end{aligned}\right\} \quad (l = 1, 2, \ldots, N), \tag{124}$$

und zerfallen in N voneinander unabhängige Gleichungssysteme mit je zwei Unbekannten $b_l\, b_l'$. Jedes derselben beschreibt den durch die Störung verursachten Austausch der Amplituden zwischen dem Leitungselektron und einem der Serienelektronen.

Wir betrachten zunächst die zum Index $l = 1$ gehörigen Gleichungen und kehren von den Funktionen $\Pi_\alpha^{(01)}, \Pi_\beta^{(01)}$ mittels (71), (72) wieder zu den Eigenfunktionen $\varphi_1(\xi_1)\,\psi_c'(x)$; $\varphi_1'(\xi_1)\,\psi_s(x)$ zurück. Die Gleichungen (124) transformieren sich entsprechend und beherrschen dann die säkularen Änderungen der Koeffizienten des Aggregates von Eigenfunktionen

$$\chi = c_1\varphi_1(\xi_1)\psi_c'(x)\Phi + c_2\varphi_1'(\xi_1)\psi_s(x)\Phi + C_\alpha u_\alpha \Phi + C_\beta u_\beta \Phi + C_\alpha v_{\alpha 1}^{(01)} + C_\beta v_{\alpha 1}^{(01)}, \tag{125}$$

worin zur Vereinfachung der folgenden Formeln

$$\Phi_1^{(01)} = \Phi \tag{126}$$

gesetzt ist.

---

[1]) Z. B. kann $\varphi_1(\xi_1)$ sowohl eine auslaufende als eine einlaufende Kugelwelle darstellen, und E ist daher mindestens zweifach.

Die säkularen Schwankungen vollziehen sich also nach folgenden Gleichungen[1])

$$\left.\begin{aligned} \dot{c}_1 &= \frac{2\pi i}{h}(\varepsilon_{11}c_1 + \varepsilon_{12}c_2), \\ \dot{c}_2 &= \frac{2\pi i}{h}(\varepsilon_{21}c_1 + \varepsilon_{22}c_2), \end{aligned}\right\} \tag{127}$$

wobei unter Vernachlässigung der Integrale über die kleinen Größen u_α, u_β, $v_{\alpha 1}^{(01)}$, $v_{\beta 1}^{(01)}$ und wegen (107)

$$\varepsilon_{11} = \int W \varphi_1^2 \psi_c'^2 \, d\tau(\xi_1) d\tau(x), \quad \varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = \int W \varphi_1 \psi_c' \varphi_1' \psi_c \, d\tau(\xi_1) d\tau(x),$$
$$\varepsilon_{22} = \int W \varphi_1'^2 \psi_c^2 \, d\tau(\xi_1) d\tau(x). \tag{128}$$

Die ε_{ik} müssen groß sein im Vergleich zu $|M_\alpha - M_\beta|$.

Wir gewinnen c_1, c_2 nach bekannten Methoden:

Indem gesetzt wird

$$\gamma_{ik} = -\frac{4\pi^2}{h^2} \sum_{(l)} \varepsilon_{il}\varepsilon_{lk},$$

entsteht aus (127)

$$\left.\begin{aligned} \ddot{c}_1 &= \gamma_{11}c_1 + \gamma_{12}c_2, \\ \ddot{c}_2 &= \gamma_{21}c_2 + \gamma_{22}c_2. \end{aligned}\right\} \tag{129}$$

Zur Auflösung führen wir eine Hauptachsentransformation[2]) aus und finden[3])

$$\left.\begin{aligned} c_1 &= t_{11}y_1 \cdot \varepsilon^{i(\nu_1 t - q_1)} + t_{12}y_2 \cdot \varepsilon^{i(\nu_2 t - q_2)}, \\ c_2 &= t_{21}y_1 \cdot \varepsilon^{i(\nu_1 t - q_1)} + t_{22}y_2 \cdot \varepsilon^{i(\nu_2 t - q_2)}. \end{aligned}\right\} \tag{130}$$

Die Funktion $\chi_t = \chi \cdot \varepsilon^{\frac{2\pi i}{h} Mt}$ ist also durch (125) mit den Koeffizienten (130) gegeben und genügt der gestörten zeitabhängigen Wellengleichung. Sie stellt eine Elektronenbewegung ohne Streuung im temperaturbewegten Kristallgitter dar. Träger des elektrischen Stromes ist ihr zufolge eine bestimmte Elektronenart, deren Energie gegeben ist durch F_c' bzw. die diesem benachbarten Terme. Nach der Fermi-Diracschen Statistik sind dies gerade die schnellsten im Gitter vorkommenden Elektronen. Die noch vorhandenen langsameren Elektronen (vgl. § 3) erfahren unregelmäßige Streuung und scheiden daher für die vorliegenden Überlegungen aus.

---

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **83**, 956, 1927, § 1, 2.

[2]) Courant-Hilbert, Meth. d. math. Phys.

[3]) In Formel (130) bedeutet ε die Basis der natürlichen Logarithmen.

Es lassen sich auch Eigenfunktionen angeben, welche einen elektrischen Strom in Richtung der y- und der z-Achse ergeben. Somit ist auch eine Strömung in beliebiger Richtung möglich.

In χ findet zwischen den beiden Eigenfunktionen ein säkularer Austausch mit der Frequenz $\nu = \nu_1 - \nu_2$ statt. Wir wählen die Anfangsbedingungen so, daß c_1 groß wird, wenn c_2 klein ist, oder umgekehrt. Der Vorgang läßt sich dann in korpuskularem Bilde folgendermaßen interpretieren.

Wird c_1 groß, so nimmt die Amplitude von φ_1 zu auf Kosten von φ_1' und die von ψ_c' auf Kosten von ψ_e. D. h. das Serienelektron wird freigegeben, das stoßende Leitungselektron wird gestört.

Wird c_2 groß, so nimmt die Amplitude von φ_1' zu auf Kosten von φ_1 und die von ψ_e auf Kosten von ψ_c'. Das bedeutet: Das Serienelektron wird eingefangen, das Leitungselektron bewegt sich ohne Störung weiter.

Aus dem Eigenwert $M = M + L$ der ungestörten Differentialgleichung[1]) entstehen infolge der Störung W neue Terme, welche sich nunmehr angeben lassen

$$\left.\begin{aligned} M^{(1)} &= M^{(1)} + L, \quad M^{(1)} = M + \frac{h}{2\pi}\nu_1; \\ M^{(2)} &= M^{(2)} + L, \quad M^{(2)} = M + \frac{h}{2\pi}\nu_2. \end{aligned}\right\} \tag{131}$$

Die aus χ hervorgehende zeitabhängige Lösung χ_t läßt sich daher schreiben

$$\chi_t = u^{(1)}(\xi_1 \ldots x)\cdot \varepsilon^{\frac{2\pi i}{h} M^{(1)}\cdot t} + u^{(2)}(\xi_1 \ldots x)\cdot \varepsilon^{\frac{2\pi i}{h} M^{(2)}\cdot t}. \tag{132}$$

Die vorstehenden Resultate gelten in Zeiträumen, welche einerseits so lang sind, daß die Eigenfunktionen $\Pi_\alpha^{(01)}$, $\Pi_\beta^{(01)}$ nach (71), (72) bereits sehr viele Schwingungen ausführen können, andererseits aber so kurz, daß die Deformation des Gitters praktisch sich nicht ändert.

Zur genaueren Beurteilung dieser Verhältnisse ist zu beachten, daß f_x, f_y, f_z die Verschiebungskomponenten der die Wärmebewegung des festen Körpers repräsentierenden elastischen Wellen sind. Sie sind also komplizierte Funktionen des Ortes und der Zeit. Wir denken sie uns in Fouriersche Reihen entwickelt.

Bei tiefen Temperaturen sind die elastischen Wellen, welche den Hauptteil der Wärmeenergie führen, im Vergleich zur Gitterkonstante bereits sehr lang. Da somit auch ihre Periode im Vergleich zu obigen Zeiträumen

[1]) Von dem Unterschiede zwischen den beiden Eigenwerten M_α, M_β, in welche M nach § 4 selbst bereits aufgespalten ist, möge wegen seiner Kleinheit abgesehen werden.

sehr lang ist, können wir das Zeitintervall der Fourier-Darstellung so wählen, daß die Störung ein zeitlich konstantes Glied $W(\xi_1 \dots x)$ enthält. Die variablen Glieder sind im Vergleich dazu klein. Wir berücksichtigen von ihnen nur das Glied $A(\xi_1 \dots x) \cdot \cos \nu_m t$, dessen Frequenz ν_m die in der Theorie der spezifischen Wärme auftretende sogenannte Maximalfrequenz[1]) ist, einerseits weil in der Nähe dieser Frequenz die stehenden Schwingungen des elastischen Kontinuums am dichtesten liegen, andererseits weil ihre elastischen Schwingungen im allgemeinen auch mit elektrischen (Dipol)-Schwingungen, welche bereits im Ultrarot liegen, verknüpft sind.

Die Integrale (128) sind Funktionen der Zeit, welche wir uns ebenfalls in Fouriersche Reihen entwickelt denken. Mit ε_{ik} sei jeweils das konstante Glied bezeichnet. Die variablen Glieder sind gegenüber dem konstanten ebenfalls klein, und die Integrale (128) können gesetzt werden

$$\varepsilon_{ik} + A \cdot \cos \nu_m t.$$

Berücksichtigen wir zunächst in Gleichung (116) nur das konstante Glied $W(\xi_1 \cdots x)$, so erhalten wir genau den oben beschriebenen Austausch der Amplituden. Die Periode desselben wird im allgemeinen kürzer sein als das der Fourier-Darstellung zugrunde gelegte Zeitintervall.

Wird auch das kleine Glied $A(\xi_1 \dots x) \cos \nu_m t$ mit berücksichtigt, so treten zu der durch (132) gegebenen gestörten Lösung χ_t noch kleine Glieder hinzu von der Form[2])

$$\frac{1}{2} \sum_{(n)} a_n^{(1)} u_n \left\{ \frac{\varepsilon^{\frac{2\pi i t}{h}\left(M^{(1)} + \frac{h}{2\pi}\nu_m\right)}}{M^{(1)} - M_n + \frac{h}{2\pi}\nu_m} + \frac{\varepsilon^{\frac{2\pi i t}{h}\left(M^{(1)} - \frac{h}{2\pi}\nu_m\right)}}{M^{(1)} - M_n + \frac{h}{2\pi}\nu_m} \right\}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{(n)} a_n^{(2)} u_n \left\{ \frac{\varepsilon^{\frac{2\pi i t}{h}\left(M^{(2)} + \frac{h}{2\pi}\nu_m\right)}}{M^{(2)} - M_n + \frac{h}{2\pi}\nu_m} + \frac{\varepsilon^{\frac{2\pi i t}{h}\left(M^{(2)} - \frac{h}{2\pi}\nu_m\right)}}{M^{(2)} - M_n - \frac{h}{2\pi}\nu_m} \right\}, \quad (133)$$

wo u_n sämtliche Eigenfunktionen der Gleichung (116) und M_n die zugehörigen Eigenwerte bedeuten. Ferner ist

$$\left.\begin{aligned} a_n^{(1)} &= \int A(\xi_1 \dots x)\, u^{(1)}(\xi_1 \dots x)\, u_n(\xi_1 \dots x)\, d\tau; \\ a_n^{(2)} &= \int A(\xi_1 \dots x)\, u^{(2)}(\xi_1 \dots x)\, u_n(\xi_1 \dots x)\, d\tau. \end{aligned}\right\}$$

Da die Eigenfunktionen u_n im allgemeinen nicht mehr in Produkte ähnlich (62), (65) zerlegbar sein werden, so werden sie zu einem makro-

[1]) Vgl. z. B. M. Born, Enc. d. math. Wiss. V, 25, S. 636.
[2]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926, § 2 und 5.

skopisch regelmäßigen Elektronentransport nichts beitragen. Das Glied (133) wird zusammen mit dem in χ_t nach (125) enthaltenen Störungsglied den sogenannten Mikrorestwiderstand bedingen. Wir sehen vorerst wegen seiner Kleinheit von ihm ab mit Ausnahme des Sonderfalles, daß von den Resonanznennern einer verschwindet. Dies tritt in folgendem wichtigen Fall ein:

Unter den Eigenwertdifferenzen $M^{(1)} - M_n$ kommt auch die Differenz der beiden Terme (131) vor, welche lautet

$$M^{(1)} - M^{(2)} = \frac{h}{2\pi}(\nu_1 - \nu_2).$$

Der betreffende Resonanznenner verschwindet, wenn

$$\nu_1 - \nu_2 = \nu_m. \tag{134}$$

Wenn also die durch die zeitlich konstante Störung W bewirkte Austauschfrequenz $\nu = \nu_1 - \nu_2$ gleich wird der Grenzfrequenz der Gitterschwingungen, so wächst das Zusatzglied (133) über alle Grenzen.

Die Funktion χ kann dann keine makroskopisch-regelmäßige Elektronenbewegung mehr darstellen.

Hierauf wird in § 9 zurückzukommen sein.

§ 8. Berechnung des Elektrizitätstransportes. Die Wellenfunktion χ bewirkt einen Elektrizitätstransport, welchen wir nach bekannten Regeln[1]) berechnen.

Im Punkte (xyz) gilt die Kontinuitätsgleichung[2])

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\{e\int \chi\bar{\chi}\,d\tau^{(0)}\right\} = \frac{he}{4\pi i m}\,\mathrm{div}_x\left[\int(\bar{\chi}\,\mathrm{grad}_x\chi - \chi\,\mathrm{grad}_x\bar{\chi})\,d\tau^{(0)}\right], \tag{135}$$

wobei

$$d\tau^{(0)} = d\tau(\xi_1)\,d\tau(\xi_2)\ldots d\tau(\xi_N),$$

$$\mathrm{div}_x = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}, \qquad \mathrm{grad}_x = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right).$$

Da φ_1, φ_1', ψ_c', ψ_s reell sind, (abgesehen von sehr kleinen Größen)[3]), so ist rechts der Integrand bis auf kleine Größen:

$$\begin{aligned}&(\bar{c}_1\,\varphi_1\,\psi_c' + \bar{c}_2\,\varphi_1'\,\psi_s)\,(c_1\,\varphi_1\,\mathrm{grad}_x\,\psi_c' + c_2\,\varphi_1'\,\mathrm{grad}_x\,\psi_s)\,\Phi^2\\ &\quad - (c_1\,\varphi_1\,\psi_c' + c_2\,\varphi_1'\,\psi_s)\,(\bar{c}_1\,\varphi_1\,\mathrm{grad}_x\,\psi_c' + \bar{c}_2\,\varphi_1'\,\mathrm{grad}_x\,\psi_s)\,\Phi^2\\ &\quad = [\bar{c}_1 c_2 - c_1\bar{c}_2][\psi_c'\,\mathrm{grad}_x\,\psi_s - \psi_s\,\mathrm{grad}_x\,\psi_c']\,\varphi_1\,\varphi_1'\,\Phi^2.\end{aligned}$$

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926, § 7.

[2]) E. Schrödinger, a. a. O., S. 138, Gleichung (42).

[3]) Die Eigenfunktion des Wasserstoffatoms im Grundzustand ist reell. Nach Analogie nehmen wir an, daß auch die dem Grundzustand des Metallatoms zugehörige Eigenfunktion φ_1' reell sei. Komplexes φ_1' würde jedoch an den Ergebnissen nichts ändern.

Damit schreibt sich (135) unter Berücksichtigung von (107), (126) und, wenn gesetzt wird

$$A = \int \varphi_1 \, \varphi_1' \, d\tau(\xi_1),$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\{e\int \chi\bar{\chi}\, d\tau^{(0)}\right\} = \frac{he}{4\pi i m}[\bar{c}_1 c_2 - c_1 \bar{c}_2]\cdot \operatorname{div}_x[\psi_c' \operatorname{grad}_x \psi_s - \psi_s \operatorname{grad}_x \psi_c']\cdot A.$$

Hierin ist $e\int \chi\bar{\chi}\, d\tau^{(0)}$ als Ladungsdichte und

$$S = \frac{he}{4\pi i m}[\bar{c}_1 c_2 - c_1 \bar{c}_2]\cdot[\psi_c' \operatorname{grad}_x \psi_s - \psi_s \operatorname{grad}_x \psi_c']\cdot A \quad (136)$$

als Stromdichte aufzufassen.

Im Punkte (ξ_1, η_1, ζ_1) lautet die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\{e\int \chi\bar{\chi}\, d\tau^{(1)}\right\} = \frac{he}{4\pi i m}\operatorname{div}_{\xi_1}\left[\int (\bar{\chi}\operatorname{grad}_{\xi_1}\chi - \chi \operatorname{grad}_{\xi_1}\bar{\chi})\, d\tau^{(1)}\right], \quad (137)$$

wobei

$$d\tau^{(1)} = d\tau(x)\cdot d\tau(\xi_2)\; d\tau(\xi_3)\ldots d\tau(\xi_N).$$

Der Integrand rechts berechnet sich zu

$$\begin{aligned}&(\bar{c}_1 \varphi_1 \psi_c' + \bar{c}_2 \varphi_1' \psi_s)(c_1 \operatorname{grad}_{\xi_1}\varphi_1\cdot\psi_c' + c_2 \operatorname{grad}_{\xi_1}\varphi_1'\cdot\psi_s)\Phi^2\\ &\quad - (c_1\varphi_1\psi_c' + c_2\varphi_1'\psi_s)(\bar{c}_1 \operatorname{grad}_{\xi_1}\varphi_1\cdot\psi_c' + \bar{c}_2\operatorname{grad}_{\xi_1}\varphi_1'\cdot\psi_s)\Phi^2\\ &\quad = [\bar{c}_1 c_2 - c_1\bar{c}_2][\varphi_1 \operatorname{grad}_{\xi_1}\varphi_1' - \varphi_1' \operatorname{grad}_{\xi_1}\varphi_1]\psi_c'\psi_s\Phi^2.\end{aligned}$$

Wegen (107), (126) wird die Kontinuitätsgleichung (137):

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[e\int \chi\bar{\chi}\, d\tau^{(1)}\right]$$

$$= \frac{he}{4\pi i m}[\bar{c}_1 c_2 - c_1\bar{c}_2]\cdot\operatorname{div}_{\xi_1}[\varphi_1 \operatorname{grad}_{\xi_1}\varphi_1' - \varphi_1'\operatorname{grad}_{\xi_1}\varphi_1]\cdot\int \psi_c'\psi_s\, d\tau(x).$$

Hieraus ist die Stromdichte zu entnehmen:

$$\frac{he}{4\pi i m}[\bar{c}_1 c_2 - c_1\bar{c}_2][\varphi_1\cdot\operatorname{grad}_{\xi_1}\varphi_1' - \varphi_1'\cdot\operatorname{grad}_{\xi_1}\varphi_1]\cdot\int \psi_c'\psi_s\, d\tau(x). \quad (138)$$

Auf den Begrenzungsflächen (14) des Grundgebietes ist $\xi_1 = \frac{a}{2}$, $\xi_1 = (M_1 + \frac{1}{2})\,a, \ldots$. folglich sind nach § 1 φ_1, φ_1' nahe gleich Null. Außerdem ist $\int \psi_c'\,\psi_s\, d\tau(x)$ sehr klein. Die Stromdichte (138) verschwindet also auf den Begrenzungsflächen, und es tritt keine elektrische Strömung hindurch. Die von dem Serienelektron [Elektron mit den Koordinaten (ξ_1, η_1, ζ_1)] herrührende Ladungsdichte liefert also keinen Beitrag zum Gesamtstrom[1]). Letzterer wird allein unterhalten durch den Beitrag der von dem

[1]) Das gleiche läßt sich auch von den übrigen Serienelektronen zeigen.

Leitungselektron [Elektron mit den Koordinaten (x, y, z)] herrührenden Ladungsdichte und ist gegeben durch (136).

Die x-Komponente der Stromdichte ergibt sich aus (136) wegen (22), (48)

$$S_x = \frac{he}{4\pi i m}[\bar{c}_1 c_2 - c_1 \bar{c}_2] A \left\{ B + \frac{4\pi}{a} \sigma_1 \psi_s^0 \cos \frac{2\pi}{a} x \cdot \left[\cos \frac{2\pi}{a} y + \cos \frac{2\pi}{a} z \right] \right\}, \quad (139)$$

wobei

$$B = \frac{2\pi}{a} (\sigma + 2\sigma_0) \psi_s^0.$$

Die y- und z-Komponenten sind:

$$\left.\begin{aligned} S_y &= \frac{he}{4\pi i m}[\bar{c}_1 c_2 - c_1 \bar{c}_2] A \frac{4\pi}{a} \sigma_1 \psi_s^0 \sin \frac{2\pi}{a} x \cdot \sin \frac{2\pi}{a} y, \\ S_z &= \frac{he}{4\pi i m}[\bar{c}_1 c_3 - c_1 \bar{c}_3] A \frac{4\pi}{a} \sigma_1 \psi_s^0 \sin \frac{2\pi}{a} x \cdot \sin \frac{2\pi}{a} z. \end{aligned}\right\} \quad (140)$$

Auf den Endflächen $x = \frac{a}{2}$, $x = (M_1 + \frac{1}{2}) a$ ist $S_y = S_z = 0$. Also ist der durch diese tretende Gesamtstrom

$$\int S\, dy\, dz = \int S_x\, dy\, dz = \frac{he}{4\pi i m}[\bar{c}_1 c_2 - c_1 \bar{c}_2] A B \cdot M_2 M_3 a^2.$$

$[\bar{c}_1 c_2 - c_1 \bar{c}_2]$ ist eine rein imaginäre Größe, daher ist $\int S\, dy\, dz$ reell.

Da $c_1 c_2$ nach (130) mit der Zeit periodisch schwanken, so ist auch der Strom $\int S\, dy\, dz$ mit der Zeit veränderlich. Wenn ein endlicher Elektrizitätstransport stattfinden soll, muß das über einen längeren Zeitraum erstreckte Integral

$$\int [\bar{c}_1 c_2 - c_1 \bar{c}_2]\, dt \quad (141)$$

von Null verschieden sein. Dies wird im allgemeinen der Fall sein, wenn nicht besondere Beziehungen zwischen den Phasen q_1, q_2 und den Frequenzen ν_1, ν_2 bestehen.

§ 9. Die Sprungtemperatur. Der Austausch zwischen Leitungs- und Serienelektron vollzieht sich nach den Formeln (130) des § 7. Die Frequenz dieses Austausches wird in roher Annäherung folgendermaßen erhalten:

Wir nehmen an, daß

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = \int W \varphi_1 \psi_c' \varphi_1' \psi_s d\tau(\xi_1)\, d\tau(x)$$

vernachlässigt werden kann. (129) wird dann

$$\left.\begin{aligned} \ddot{c}_1 &= -\frac{4\pi^2}{h^2} \varepsilon_{11}^2 \cdot c_1, \\ \ddot{c}_2 &= -\frac{4\pi^2}{h^2} \varepsilon_{22}^2 \cdot c_2. \end{aligned}\right\} \quad (142)$$

Als Lösung findet man nach (130), indem $q_1 = q_2 = 0$ gesetzt werden:

$$\left.\begin{aligned} c_1 &= y_1 \cdot \varepsilon^{i\nu_1 t}, \\ c_2 &= y_2 \cdot \varepsilon^{i\nu_2 t}, \end{aligned}\right\} \tag{143}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} \nu_1 &= \frac{2\pi}{h}\varepsilon_{11}, \\ \nu_2 &= \frac{2\pi}{h}\varepsilon_{22}. \end{aligned}\right\} \tag{144}$$

ν_1, ν_2 sind abzuschätzen.

Zu dem Zweck ersetzen wir die Verschiebungskomponenten f_x, f_y, f_z, welche langsam veränderliche Funktionen von x, y, z sind, durch Mittelwerte $\bar{f}_x, \bar{f}_y, \bar{f}_z$ so, daß unter Vernachlässigung[1]) von

$$\int \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^2}{\varrho_{0\,1}}\right) \psi_c'^2\, \varphi_1^2\, d\tau(x)\, d\tau(\xi_1), \ldots$$

gesetzt werden kann:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{11} &= \bar{f}_x \int \frac{\partial U(x)}{\partial x}\, \psi_c'^2\, d\tau(x) \int \varphi_1^2\, d\tau(\xi_1) \\ &+ \bar{f}_y \int \frac{\partial U(x)}{\partial y} \cdot \psi_c'^2\, d\tau(x) \int \varphi_1^2\, d\tau(\xi_1) + \bar{f}_z \int \frac{\partial U(x)}{\partial z}\, \psi_c'^2\, d\tau(x) \int \varphi_1^2\, d\tau(\xi_1) \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \tag{145}$$

Da $U(x)$ sowie ψ_c' dreifach periodisch sind mit der Periode a, so können die über das Grundgebiet erstreckten Integrale vereinfacht werden. Unter Berücksichtigung von (11) und (9) wird

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{11} &= \bar{f}_x N \int_0^a \frac{\partial U(x)}{\partial x}\, \psi_c'^2\, d\tau(x) \\ &+ \bar{f}_y N \int_0^a \frac{\partial U(x)}{\partial y}\, \psi_c'^2\, d\tau(x) + \bar{f}_z N \int_0^a \frac{\partial U(x)}{\partial z}\, \psi_c'^2\, d\tau(x) \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \tag{146}$$

Dabei ist N die Zahl der im Grundgebiet vorhandenen Atome.

Zur Vereinfachung wählen wir das Volumen $M_1 M_2 M_3 a^3$ des Grundgebietes gleich dem Volumen ω eines Grammatoms, so daß also N auch die Avogadrosche Zahl bedeutet.

[1]) Man überzeugt sich leicht, daß diese Integrale erheblich kleiner sind als

$$\int \frac{\partial U}{\partial x}\, \psi_c'^2\, \varphi_1^2\, d\tau(x)\, d\tau(\xi_1) \ldots$$

Jedoch werden sie trotzdem für genauere Berechnungen mit berücksichtigt werden müssen.

Die Verrückungen des Gitters können in Normalkoordinaten dargestellt werden. Wir nehmen an, daß f_x, f_y, f_z bereits in Normalkoordinaten gemessen seien, und bezeichnen zur Abkürzung eine dieser Verrückungen mit f. Für die Mittelwerte gilt dann

$$\bar{f}_x = \bar{f}_y = \bar{f}_z = \bar{f},$$

und (146) schreibt sich

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{11} &= \bar{f} N \int_0^a \left(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\right) \cdot \psi_c'^2 \, d\tau(x), \\ \varepsilon_{22} &= \bar{f} N \int_0^a \left(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\right) \cdot \psi_s^2 \, d\tau(x). \end{aligned}\right\} \tag{147}$$

Wir behandeln nun jede Normalschwingung als Planckschen Oszillator. Sei $\psi_n(f)$ die diesem zugeordnete Wellenfunktion, welche der Gleichung genügt[1])

$$\frac{d^2\psi_n(f)}{df^2} - \frac{8\pi^2}{h^2}\left[2\pi^2 \nu_0^2 m_0 f^2 - \mathsf{E}_n\right]\psi_n(f) = 0. \tag{148}$$

m_0 ist die Masse des schwingenden Oszillators, ν_0 seine Frequenz. Dann ist der n-te Eigenwert

$$\mathsf{E}_n = \frac{2n+1}{2} h \nu_0. \tag{149}$$

Die potentielle Energie des Oszillators ist[2])

$$2\pi^2 \nu_0^2 m_0 f^2. \tag{150}$$

Ist f_0 die Amplitude der n-ten Eigenschwingung, so ist ihre Gesamtenergie (das ist potentielle + kinetische Energie)

$$\mathsf{E}_n = 2\pi^2 \nu_0^2 m_0 f_0^2. \tag{151}$$

Für den Planckschen Oszillator gilt ferner[3]) bei der Temperatur T

$$\mathsf{E}_n = kT\,\mathsf{P}\left(\frac{h\nu_0}{kT}\right), \quad \text{wo} \quad \mathsf{P}(x) = \frac{x}{\varepsilon^x - 1}. \tag{152}$$

Die Anzahl der in dem Intervall $\nu_0 \ldots \nu_0 + d\nu_0$ vorhandenen Eigenschwingungen des Kontinuums ist

$$dz = 3\omega\Gamma \nu_0^2 \, d\nu_0, \tag{153}$$

---

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 489, 1926, § 3.
[2]) E. Schrödinger, a. a. O., S. 514.
[3]) Vgl. z. B. M. Born, Enc. d. math. Wiss. V, 25, S. 636.

wo ω das Atomvolumen ist und Γ sich aus den Geschwindigkeiten c_l, c_t der longitudinalen und transversalen Schallwellen berechnet[1]):

$$\Gamma = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{1}{c_t^3}\right). \tag{154}$$

Also ist die gesamte Wärmeenergie des festen Körpers

$$\left.\begin{aligned} \mathsf{E} &= kT\int_0^{\nu_m} \mathsf{P}\left(\frac{h\nu_0}{kT}\right) 3\omega\Gamma\nu_0^2\, d\nu_0 \\ &= 3RTD\left(\frac{\Theta}{T}\right), \end{aligned}\right\} \tag{155}$$

wo ν_m die sogenannte Maximalfrequenz[2]) ist und $\Theta = \frac{h\nu_m}{k}$; R ist die Gaskonstante, k die Boltzmannsche Konstante. Nach dem vorigen ist ferner

$$\mathsf{E} = \int 2\pi^2 \nu_0^2\, m_0 f_0^2\, dz. \tag{156}$$

Wir bezeichnen nun mit $\bar{f}_0$, $\bar{\nu}$ Amplitude und Frequenz eines Oszillators, für welchen gilt:

$$3N\, 2\pi^2 \bar{\nu}^2\, m_0 \bar{f}_0^2 = \int 2\pi^2 \nu_0^2\, m_0 f_0^2\, dz \tag{157}$$

(demselben wird streng genommen eine etwas höhere Temperatur zuzuordnen sein)[3]). Wegen (156), (155) wird

$$2\pi^2 \bar{\nu}^2 m_0 \bar{f}_0^2 = \frac{3R}{3N} T D\left(\frac{\Theta}{T}\right), \tag{158}$$

und für tiefe Temperaturen[4])

$$2\pi^2 \bar{\nu}^2 m_0 \bar{f}_0^2 = \frac{\pi^4}{5}\,\frac{R}{N}\,\frac{T^4}{\Theta^3}. \tag{159}$$

Die Amplitude $\bar{f}_0$ wird also

$$\bar{f}_0 = \frac{\pi}{10^{1/2}} \cdot \frac{1}{\bar{\nu}} \left(\frac{R}{m_0 N \Theta^3}\right)^{1/2} \cdot T^2. \tag{160}$$

---

[1]) M. Born, a. a. O., S. 640.

[2]) Vgl. M. Born, a. a. O., S. 640.

[3]) Das heißt wir betrachten nicht wie bisher das Gitter als ein schwingungsfähiges System mit $3N$ Freiheitsgraden (Theorie der spezifischen Wärme von Debye und Born-Kármán), sondern vernachlässigen die Kopplungen zwischen den Gitteratomen und schreiben jedem derselben die gleiche Frequenz zu (ursprüngliche Theorie von Einstein).

[4]) M. Born, a. a. O., S. 641.

Die über eine Periode gemittelte Verschiebung dieses Oszillators ist dann $\frac{1}{\sqrt{2}}\bar{f}_0$.

Diese betrachten wir als den in (147) einzusetzenden Mittelwert $\bar{f}$ der Verschiebung. Die zugehörige Frequenz $\bar{\nu}$ wird nahe übereinstimmen mit der Frequenz der den Hauptteil der Wärmeenergie führenden Schwingung.

Die Austauschfrequenz ν ergibt sich nunmehr zu:

$$\nu = \nu_1 - \nu_2 = \frac{\sqrt{2}\pi}{h} \cdot \bar{f}_0 N \int_0^a \left(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\right)[\psi_c'^2 - \psi_s^2]\, d\tau(x). \quad (161)$$

Nach (134), § 7, wird man einen sprunghaften Anstieg des elektrischen Widerstandes erwarten, wenn

$$\nu_1 - \nu_2 = \nu_m, \quad (162)$$

d. h. also wegen (161), wenn

$$\nu_m = \frac{\sqrt{2}\pi}{h} \cdot \bar{f}_0 N \int_0^a \left(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\right)[\psi_c'^2 - \psi_s^2]\, d\tau(x). \quad (163)$$

Die nach (160) zugehörige Temperatur sei T_s; sie ist als Sprungtemperatur anzusprechen.

Dann ist

$$\nu_m = \frac{\pi}{10^{1/2}} \frac{1}{\bar{\nu}} \left(\frac{R}{m_0 N \Theta^3}\right)^{1/2} T_s^2 \frac{\sqrt{2}\pi}{h} N \int_0^a \left(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\right)[\psi_c'^2 - \psi_s^2]\, d\tau(x), \quad (164)$$

also ist die Sprungtemperatur:

$$T_s = \frac{10^{1/4}}{\pi^{1/2}} [\nu_m \bar{\nu}]^{1/2} \left(\frac{h}{\sqrt{2}\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{m_0 \Theta^3}{N R}\right)^{1/4} \left[\int_0^a \left(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\right)[\psi_c'^2 - \psi_s^2]\, d\tau(x)\right]^{-1/2}. \quad (165)$$

Beim Blei findet man aus der spezifischen Wärme[1])

$$\Theta = 95, \quad (166)$$

[1]) M. Born, a. a. O., S. 643.

ferner ist

$$\left.\begin{aligned} e &= 4{,}77 \cdot 10^{-10}\,(\mathrm{CGS}),\\ k &= 1{,}371 \cdot 10^{-16}\,(\mathrm{CGS}),\\ h &= 6{,}55 \cdot 10^{-27}\,(\mathrm{CGS}),\\ a &\sim 5{,}6 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm},\\ R &= 8{,}3 \cdot 10^{7}\,(\mathrm{CGS}),\\ N &= 6 \cdot 10^{23}\\ N m_0 &= 206{,}9\,\mathrm{g},\\ m_0 &= 34{,}5 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{g},\\ \nu_m &= \frac{k}{h}\Theta \sim 2 \cdot 10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1}. \end{aligned}\right\} \quad (167)$$

Von $\bar{\nu}$ wissen wir nur, daß $\bar{\nu} < \nu_m$. Da jedoch die Eigenfrequenzen des Kristalles gemäß (153) sich immer dichter häufen, je mehr sie mit ν_m übereinstimmen, und $\bar{\nu}$ ein Mittelwert dieser ist, so wird $\bar{\nu}$ nur verhältnismäßig wenig von ν_m abweichen, und mit einem gewissen Fehler setzen wir

$$\bar{\nu} = \nu_m. \quad (168)$$

Nach dem ersten Mittelwertsatz der Integralrechnung[1]) ist ferner

$$\int_0^a \left(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\right)[\psi_c'^2 - \psi_s^2]\, d\tau\,(x)$$

$$= [\psi_c'^2 - \psi_s^2]_{x=x_0} \cdot \int_0^a \left(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\right) d\tau\,(x), \quad (169)$$

wo

$$0 \leqq x_0 \leqq a, \quad 0 \leqq y_0 \leqq a, \quad 0 \leqq z_0 \leqq a.$$

Aus dem Verlauf von $U(x)$ nach § 2 und den Ausdrücken (48), (22) für ψ_c', ψ_s kann man unter Berücksichtigung der Normierungsbedingungen (49), (23) schließen, daß $[\psi_c'^2 - \psi_s^2]_{x=x_0}$ nicht beträchtlich von 1 verschieden sein wird.

Das in (169) rechts stehende Integral kann unter Berücksichtigung von (1) ausgewertet werden[2]):

$$\int_0^a \left(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\right) d\tau\,(x) \backsim 6e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\varepsilon^{-\frac{s}{Q}}}{s}\right) d\tau\,(x)$$

$$\backsim 12\pi e^2 Q \backsim 2\pi a e^2.$$

---

[1]) Derselbe ist nacheinander auf die Zeitintervalle $o \cdots \frac{a}{2}$ und $\frac{a}{2} \cdots a$ anzuwenden.

[2]) Nach S. 504 u. 505 ist $Q \sim \frac{1}{6} a$.

Mit diesen Ergebnissen erhalten wir für den Sprungpunkt des Bleis aus (165) größenordnungsmäßig:

$$T_s \sim 1{,}4^0 \text{ abs.} \tag{170}$$

Der experimentelle Wert ist $\sim 7{,}3^0$ abs.

Durch genauere Berechnung der Störungsmatrix ε_{ik} dürfte der aus der Theorie folgende Wert für die Sprungtemperatur noch erheblich verbessert werden.

§ 10. Aussagen der Theorie über einige weitere empirisch bekannte Erscheinungen an Supraleitern. Nach § 4 sind die Gleichungen (68), (86), (87) notwendige Voraussetzung dafür, daß Supraleitung überhaupt eintreten kann. Sie verknüpfen den Verlauf des Potentials mit der Verteilung der elektrischen Ladungen. Die Ladungswolken von Serienelektron und Leitungselektron müssen also eine in der eigenartigen Symmetrie dieser Formeln zum Ausdruck kommende Regelmäßigkeit aufweisen, und zwar bereits im Bereich einer Elementarzelle des Gitters.

Vermutlich sind diese Regelmäßigkeitsforderungen ganz oder teilweise bereits identisch erfüllt, wenn immer Potential und Ladungsverteilung einen im Gitter möglichen Verlauf haben. Da sich die Ladungen durch das Potential ausdrücken lassen, so können (68), (86), (87) auch so umgeformt werden, daß sie nur das Potential enthalten.

Durch Diskussion der genannten Bedingungen müssen sich die typischen Eigenschaften des Atoms und des Gitters herleiten lassen, welche den Supraleiter vor anderen auszeichnen, das sind Kriterien, welche von vornherein darüber zu entscheiden gestatten, ob ein Atom bestimmter Bauart in einem bestimmten Gitterverband den quantenmechanischen Effekt der Supraleitung zeigen kann oder nicht. Falls die Bedingungen sich als trivial erweisen sollten, so würde das heißen, daß alle Körper, auf welche die in § 2 und 3 gemachten sehr allgemeinen, modellmäßigen Voraussetzungen zutreffen, supraleitend werden können.

Die Gestalt der Gleichungen (68), (86), (87) läßt bereits unmittelbar erkennen, daß die Fähigkeit eines Metalles, supraleitend zu werden, keine spezifische Eigenschaft des Atoms allein ist, sondern daß der Aufbau des Raumgitters mitbestimmend ist.

Ferner wird durch sie die Tatsache dem Verständnis näher gerückt, daß zwei nicht supraleitende Metalle in Legierung supraleitend werden können, und daß auch Nitride, Oxyde, Carbide von Nichtsupraleitern diese Erscheinung zeigen.

Zum Schluß möge noch angedeutet werden, wie die Wirkung eines äußeren Magnetfeldes von der Theorie beschrieben wird. Wird ein Magnetfeld angelegt, so tritt in der Wellengleichung (116) zu dem Störungspotential W ein zweites Glied H, welches von der angelegten magnetischen Feldstärke abhängt. Die Elemente ε_{ik} der Störungsmatrix lauten dann anstatt (128)

$$\varepsilon_{11} = \int (W + H)\, \varphi_1^2\, \psi_c'^2\, d\tau\,(\xi_1)\, d\tau\,(x), \ldots,$$

also hängt die Austauschfrequenz $\nu = \nu_1 - \nu_2$ auch vom Magnetfeld ab. Es leuchtet ein, daß infolge davon die Resonanz mit der Grenzschwingung ν_m schon bei tieferen Temperaturen erreicht wird als ohne Magnetfeld. Dies steht in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, daß die Sprungtemperatur durch ein angelegtes Magnetfeld herabgesetzt wird.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. von Laue für viele anregende Diskussionen, welche die Arbeit wesentlich gefördert haben, auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Berlin, den 17. Dezember 1931.

Über eine neue Methode zur vollständigen röntgenographischen Feinstruktur-Untersuchung an technischen Werkstücken.

Von **F. Regler** in Wien.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Dezember 1931.)

Die Mitteilung behandelt eine röntgenographische Methode, die es mit Hilfe eines bzw. zweier *kegelförmig* geformter Filme gestattet, sowohl vollständige Lauediagramme von Einkristallen aufzunehmen, als auch auswertbare Faserdiagramme sowie Diagramme zur Bestimmung der Gitterkonstante und des Spannungszustandes technischer Werkstücke ohne Beschädigung derselben zu erhalten.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde vom Verfasser eine Methode angegeben, die es gestattet, mit Hilfe von Reflexionsdiagrammen sowohl Faserstrukturen als auch innere Spannungen an technischen Werkstücken ohne Zerstörung oder Beschädigung des Werkstückes selbst nachzuweisen. Diese Methode hat sich indessen bei den mit ihr ausgeführten, sehr zahlreichen Untersuchungen als äußerst praktisch erwiesen und der Verfasser behält sich insbesondere vor, über die quantitative Abhängigkeit der Ringdicke bzw. der Halbwertsbreite von der Größe der Spannungen zu einem späteren Zeitpunkt eingehend zu berichten.

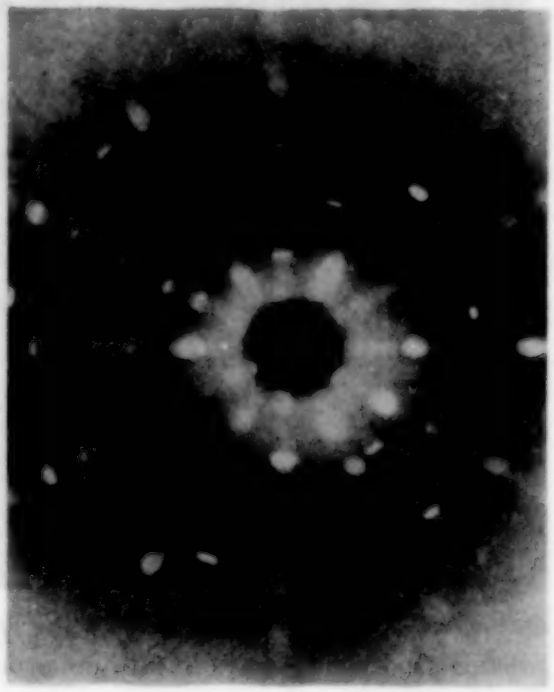


Fig. 1.

Der in der oben zitierten Arbeit beschriebenen Methode haftet der Mangel an, daß zwischen dem Reflexionsdiagramm eines grobkristallinen Gefüges und dem eines Gefüges mit Biegegleitung, also eines Gefüges, das im Lauediagramm Asterismen liefern müßte, kein Unterschied zu erkennen

[1]) F. Regler, ZS. f. Phys. **71**, 371–388, 1931.

ist. Durch Verwendung von langwelliger Bremsstrahlung, die bloß eine möglichst dünne Al-Folie als Röhrenfenster zu durchdringen hatte, und durch möglichste Verkürzung des Röntgenstrahlenweges ist es dem Verfasser gelungen, Röntgenasterismen auch in der Reflexionsmethode zu erhalten, wodurch nunmehr auch die obenerwähnten Unterscheidungen vorgenommen werden können. Die Untersuchungen wurden anfangs mit der in[1]) beschriebenen Apparatur ausgeführt. Als Strahlenquelle diente eine

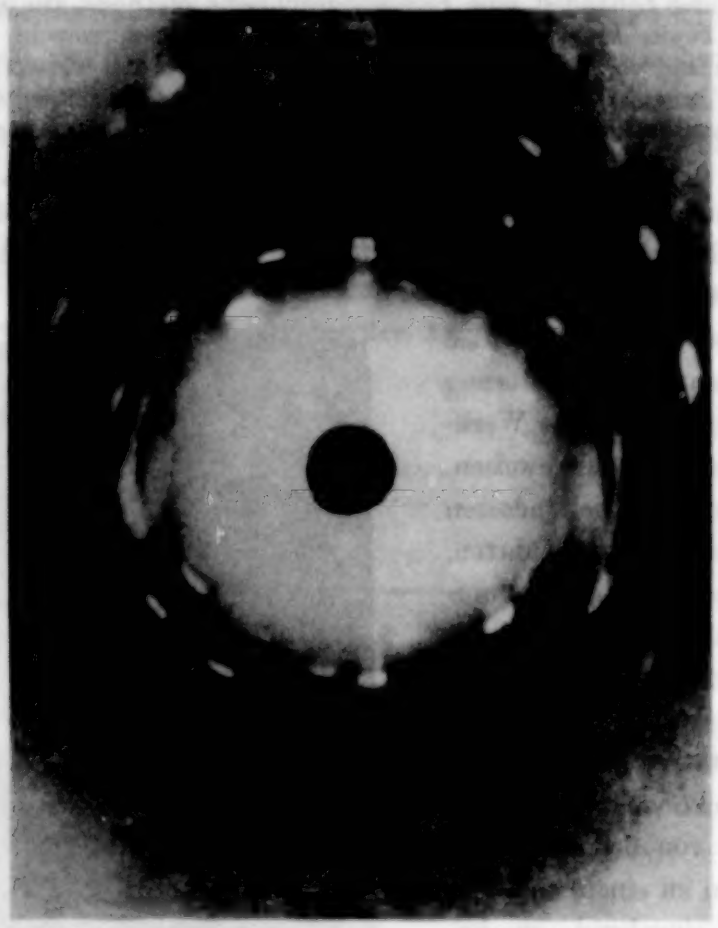


Fig. 2.

Seemann-Glühkathoden-Röntgenröhre, die sich zur Erzeugung von langwelligen, kontinuierlichen Röntgenspektren hervorragend eignete. Die an der Röhre liegende maximale Spannung ist bei diesen Untersuchungen, soweit es sich nicht um Substanzen handelt, deren K-Strahlung in Luft bereits absorbiert wird, durch die Anregungsspannung der charakteristischen

[1]) F. Regler, ZS. f. Phys. **71**, 371—388, 1931.

K-Strahlung des zu untersuchenden Materials begrenzt. Sollen Reflexionsdiagramme von Materialien aufgenommen werden, deren L-Strahlung bereits von Luft nicht mehr genügend absorbiert wird, so ist die Spannung an der Röntgenröhre auch unter der Anregungsspannung der L-Strahlung des zu untersuchenden Materials zu halten. Um vorerst von den störenden Einflüssen der charakteristischen Strahlung möglichst frei zu sein, wurden die Untersuchungen an Quarz und Glimmer ausgeführt. Fig. 1 zeigt das Reflexions-Laue-Diagramm eines Glimmerplättchens, das mit seiner Spalt-

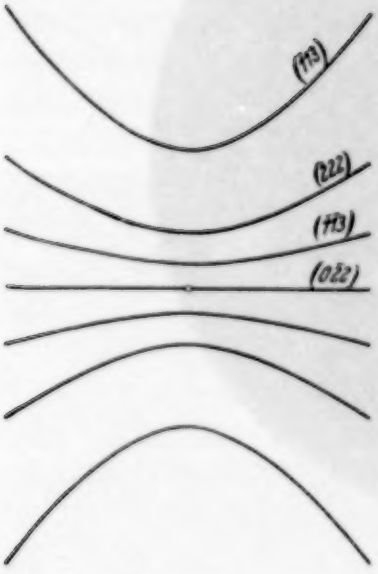


Fig. 3.

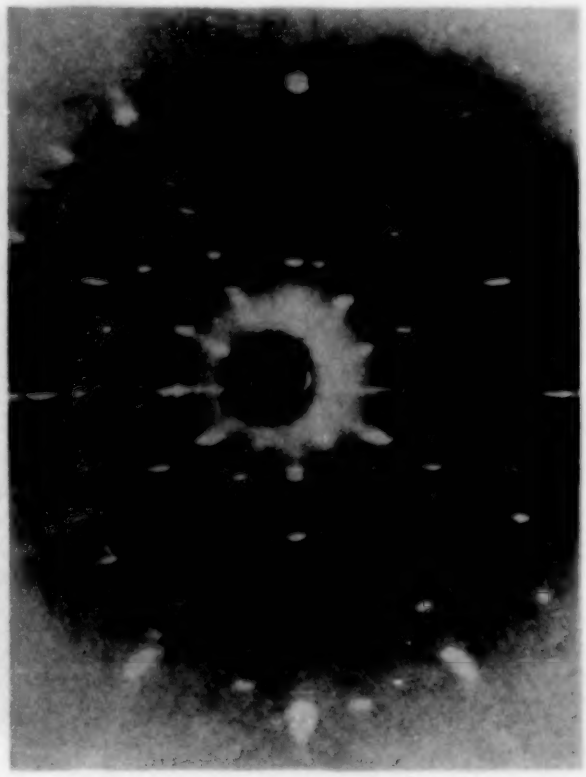


Fig. 4.

fläche senkrecht zum Röntgenstrahl angeordnet wurde. Fig. 2 zeigt das Reflexions-Laue-Diagramm eines gebogenen Glimmerplättchens, bei welchem aus Analogie zu den normalen Laue-Diagrammen Asterismen zu erwarten waren. Das Präparat wurde zu einem Zylinder gebogen und die Zylinderachse stand senkrecht auf dem primären Röntgenstrahl. In Fig. 2 sind auch tatsächlich deutliche Asterismen zu erkennen. Aus diesen Diagrammen ist auch zu ersehen, daß die Asterismen im Reflexions-Laue-Diagramm die vom Verfasser in seiner oben zitierten Abhandlung geforderte Form haben müssen und nur radial verlaufen können, wenn sie geradlinig

sind. Die Asterismenkurven müssen prinzipiell die in Fig. 3 für einen gezogenen Kupferdraht abgebildete Form aufweisen. Wird das untersuchte gebogene Plättchen wieder plangebogen, so entsteht das in Fig. 4 wiedergegebene Diagramm, in dem die Asterismen größtenteils verschwunden sind, bei dem aber die Interferenzpunkte infolge der Behandlung mehr unterteilt erscheinen als bei dem ungebogenen Glimmer, dessen Diagramm Fig. 1 zeigt. Ähnliche Diagramme konnten naturgemäß auch von Quarz-Einkristallen erhalten werden. In Fig. 5 ist das Reflexions-

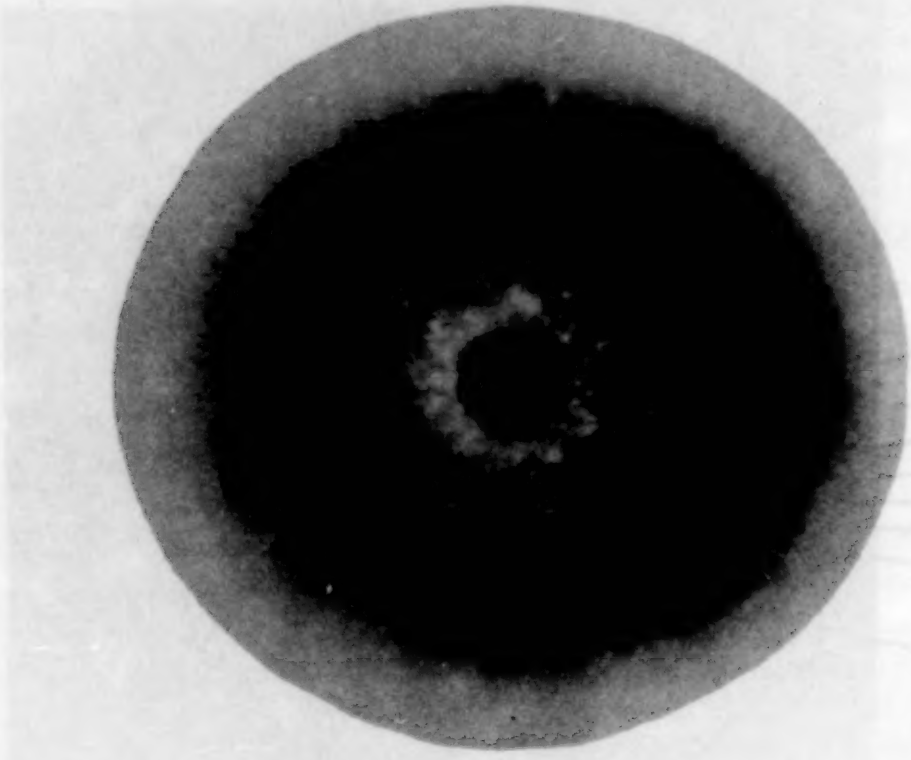


Fig. 5.

Laue-Diagramm eines abgeschreckten Cu-Bleches abgebildet, dessen Reflexionsdiagramm mit monochromatischer Strahlung das aus Fig. 6 ersichtliche Aussehen hat. Auch bei diesem in Fig. 5 wiedergegebenen Diagramm sind die Asterismen deutlich erkennbar. Wegen der starken Filterwirkung der Al-Folie der Röntgenröhre sowie der Luft bei dieser mit einer Spannung von 8 kV erregten Bremsstrahlung ist der Wellenlängenbereich und daher auch die Länge der Asterismen nur gering. Jedenfalls aber ist die Reflexionsmethode bei der Anfertigung von Laue-Diagrammen von Materialien mit einem großen Absorptionsvermögen, also z. B. von Bleikristallen sehr zweckmäßig, da man auch von diesen

Kristallen Laue-Diagramme mit relativ kurzen Expositionszeiten herstellen kann. Wenn es sich um die Anfertigung von Laue-Diagrammen von Einkristallen handelt, die entweder nicht zerstört werden können oder sollen, ist die Reflexionsmethode die gegebene Untersuchungsmethode.

Das relativ große Auflösungsvermögen der Interferenzen in den höheren Ordnungen, das bei der Reflexionsmethode im allgemeinen wegen der exakten Ausmeßbarkeit als Vorteil zu bezeichnen ist, bringt es mit sich, daß meist nur wenig Interferenzfiguren auf dem Film zur Abbildung

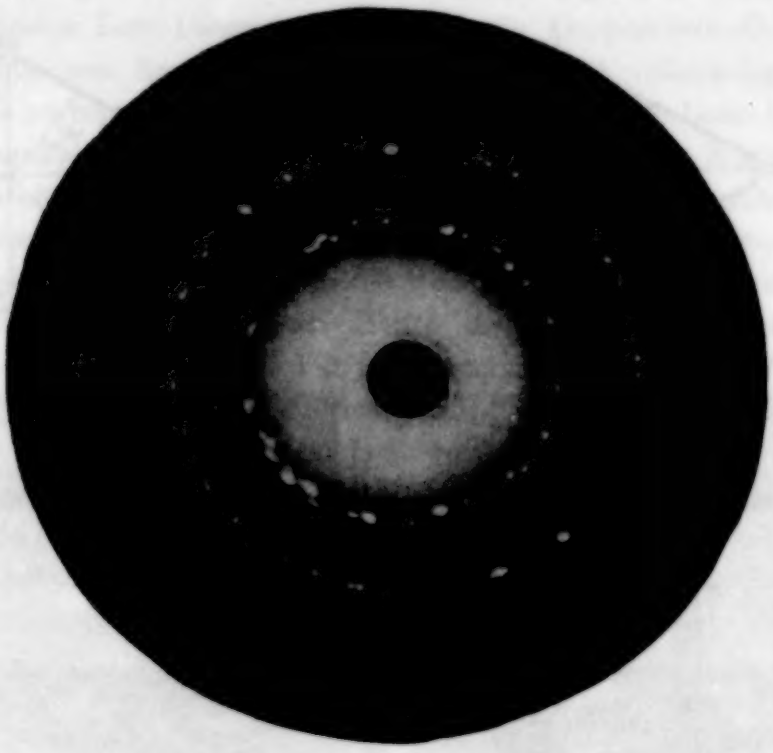
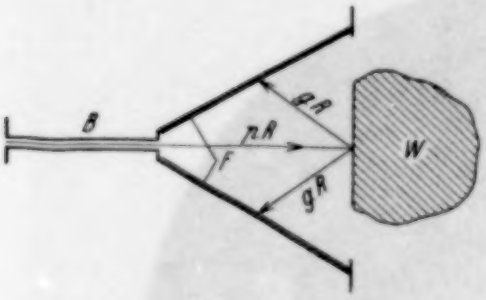


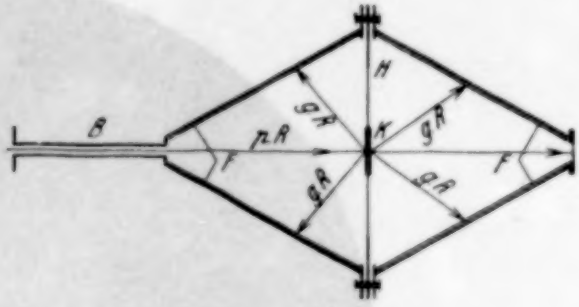
Fig. 6.

gelangen können. Da nun gerade bei der Auswertung von Reflexionsdiagrammen, sei es zum Studium von Einkristallen oder zur Bestimmung der Gitterkonstante von polykristallinen Materialien, sei es zur Berechnung der Faserachse oder zum Studium der Deformationseigenschaften verschiedener Netzebenen, mehr Interferenzfiguren wünschenswert wären, soll im nachfolgenden gezeigt werden, wie der Vorteil der exakteren Ausmeßbarkeit der Reflexionsdiagramme mit dem Vorteil des größeren Interferenzfigurenreichtums der Durchstrahlungsmethode zu vereinigen ist.

Um möglichst alle Interferenzen, deren Glanzwinkel $2\,\vartheta > 90^0$ ist, erfassen zu können, wäre es nötig, aus dem Film eine Halbkugel zu formen,

deren Mittelpunkt die zu untersuchende Stelle des Werkstückes usw. ist. Da sich ein Film nicht kugelig formen läßt, gab Verfasser dem Film die Form eines Kreiskegels, in dessen Fußpunkt sich der zu untersuchende Gegenstand befindet. Durch eine Kombination von zwei Kreiskegeln zu einem Doppelkegel, auf dessen Achsenmitte das Präparat, z. B. ein Einkristall, zu liegen kommt, ist die Möglichkeit gegeben, sämtliche von einem Gegenstand überhaupt ausgehende Röntgeninterferenzen zu registrieren. Fig. 7 zeigt den Kegel, wie er für Untersuchungen von Werk-





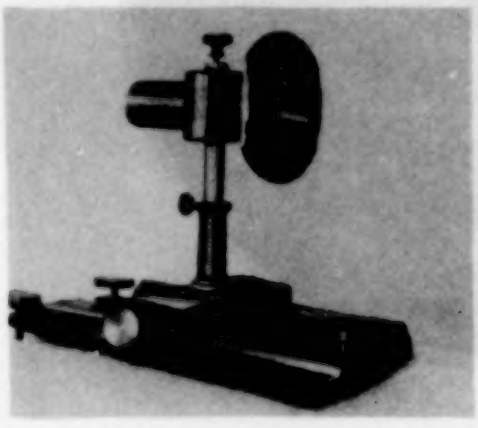


Fig. 7.

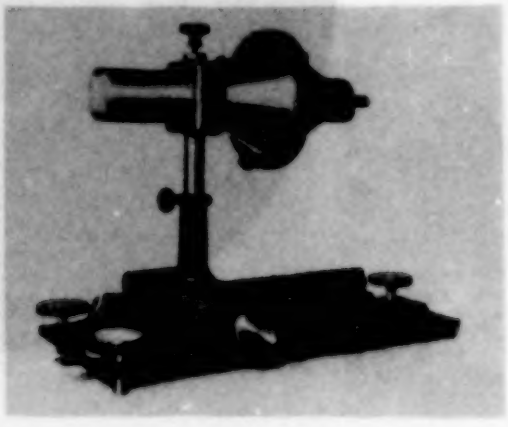


Fig. 8.

stücken, also nach der Reflexionsmethode verwendet wird, während Fig. 8 den Doppelkegel zur Aufnahme vollständiger Röntgeninterferenzen wiedergibt. Als Öffnungswinkel des Kegels wurden vom Verfasser $2\alpha = 60^0$ gewählt, doch werden vorteilhaft für die Untersuchung von speziellen Materialien auch eigene günstigste Kegelöffnungswinkel verwendet werden.

Die beiden Kegel sind vollkommen identisch konstruiert und können miteinander verschraubt werden. Soll nur der vordere Kegel zur Aufnahme von Reflexionsdiagrammen Verwendung finden, so wird er nach

rückwärts mit einer lichtdicht schließenden Kappe aus schwarzem Papier abgeschlossen.

Der photographische Film wird bei dieser Methode derart in das Innere des abgebildeten Hohlkegels eingelegt, daß er einen Kegelstumpf bildet und an der oberen sowie unteren Grundkante in einer Nut geführt wird. Infolge seiner Eigenspannung preßt sich der Film gut an den Metallmantel des Kegels an, so daß er für bloße Übersichtsaufnahmen genügend anliegt, während er für Präzisionsaufnahmen durch einen Innenkegel mit größtenteils ausgenommener Mantelfläche exakt angedrückt wird.

Vollständige Laue-Diagramme mit Hilfe der Doppelkegelmethode. Um die Brauchbarkeit des Doppelkegels zur Erzeugung vollständiger Laue-Diagramme zu erproben, wurde nach dieser Methode eine Laue-Aufnahme eines Glimmerplättchens, dessen Spaltfläche zum primären Röntgenstrahl senkrecht steht, angefertigt. Das Laue-Diagramm, das nach Durchstrahlung des Glimmerplättchens auf der rückwärtigen Hälfte des Doppelkegels entsteht, ist in Fig. 9a, das durch die Reflexion der Röntgenstrahlung an dem Glimmer auf der vorderen Hälfte des Doppelkegels entstandene Reflexions-Laue-Diagramm in Fig. 9b wiedergegeben. Da der Öffnungswinkel des für diese Aufnahmen verwendeten Kegels $2\alpha = 60^0$ ist, bildet der aufgerollte Kegelmantel einen Halbkreis und müssen die beiden Teile der durch den primären Röntgenstrahl in zwei Teile zerlegten Symmetrieachsen aufeinander senkrecht stehen (in den Fig. 9a und 9b ist je eine Symmetrieachse durch Striche angedeutet). Um auch Laue-Diagramme von polykristallinen Substanzen zu erproben, wurde nach der Kegelmethode in der Durchstrahlung ein Cu-Plättchen untersucht. Fig. 10 zeigt dieses Diagramm. Im Innern des Diagrammes sind Asterismen deutlich zu erkennen. Die äußeren Kreise sind Interferenzkreise der W_L-Strahlung. Auch hier ist wieder zu ersehen, daß die durch die monochromatische Strahlung erzeugten Interferenzpunkte radiale Fortsetzungen besitzen, die von der Bremsstrahlung stammen, und daß daher durch Beugung von monochromatischer Strahlung entstandene Punkte eben oft nur Teile von Asterismen sind.

Indizierung der Laue-Punkte. Um die auf dem Kegel abgebildeten Laue-Punkte indizieren und aus ihnen die gewünschten Gitterdaten ableiten zu können, sei im folgenden der Weg beschrieben, der es gestattet, die nach der Kegelmethode erhaltenen Laue-Punkte einer Ebene zuzuordnen, in der sie dann auf bekannte Weise indiziert werden können. Greift man aus der Kegelaufnahme, also aus dem aufgerollten Kegelmantel, der durch den Film gebildet wird, eine ausgezeichnete Leitlinie, am zweck-

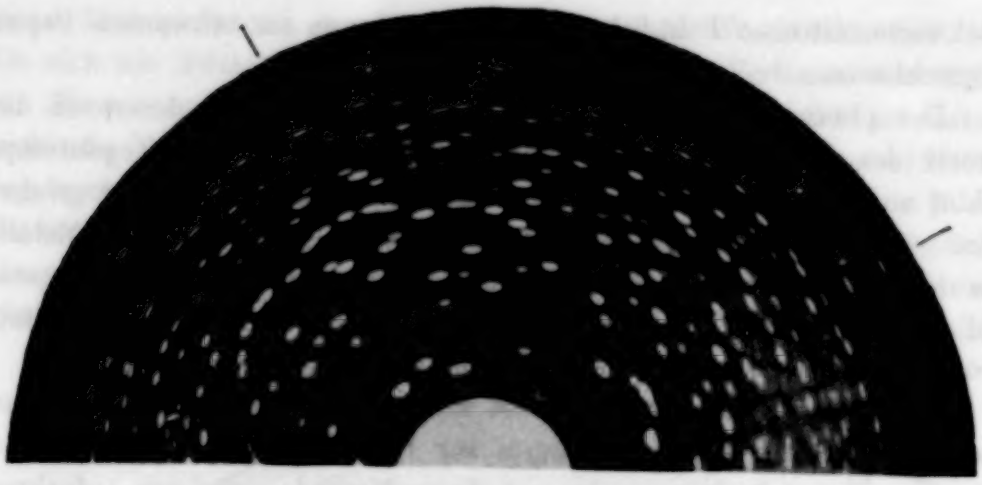


Fig. 9a.

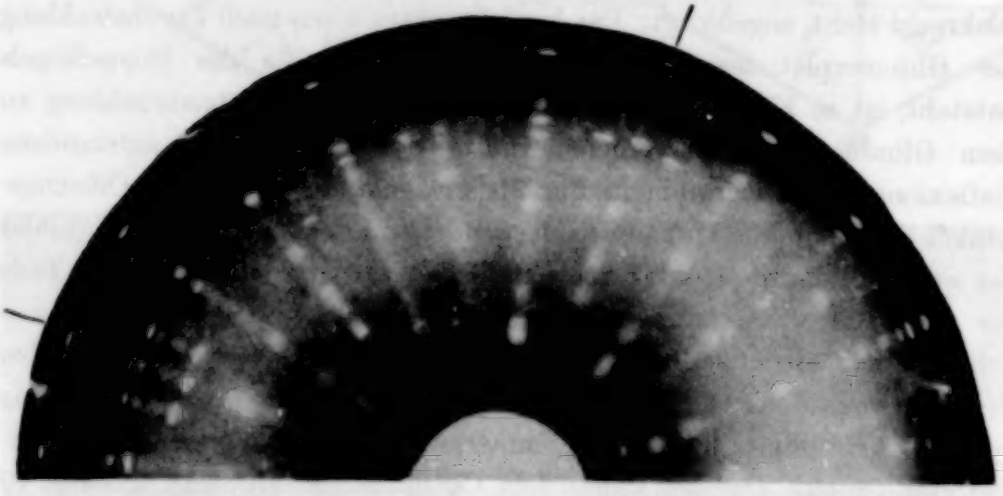


Fig. 9b.

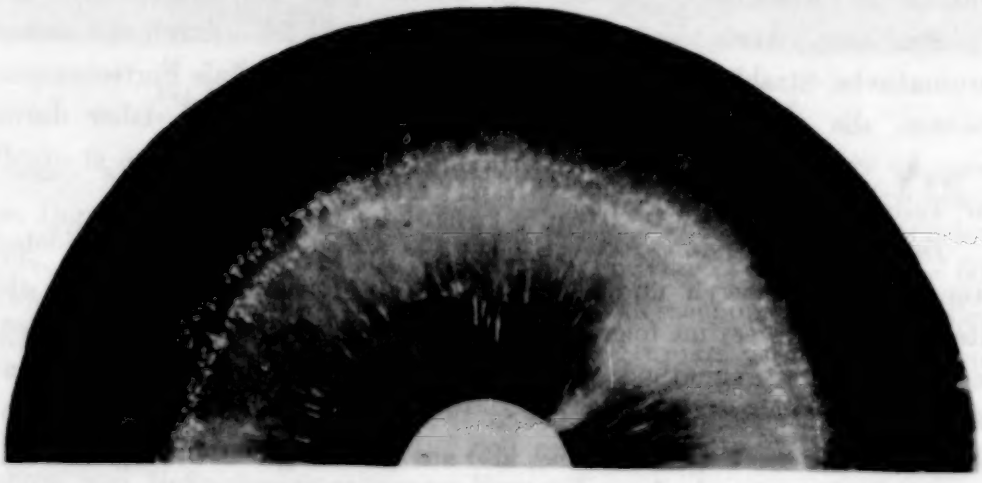


Fig. 10.

mäßigsten eine Symmetrieachse heraus und verbindet den auf die Ebene zu projizierenden Laue-Punkt mit dem Kegelscheitel, so bilden diese zwei Leitlinien in der Ebene einen Winkel, den wir mit ψ bezeichnen wollen. Der dem Winkel ψ entsprechende Winkel φ, den die durch die Leitlinien und den primären Röntgenstrahl gelegten Ebenen bilden, beträgt dann, wie eine einfache Überlegung lehrt,

$$\varphi = \frac{\psi}{\sin\alpha},$$

so daß ein Punkt, dessen Leitlinie im aufgerollten Kegelmantel mit der Symmetrieachse den Winkel ψ einschließt, in der Ebene auf einer Geraden liegen muß, die durch den Mittelpunkt der Aufnahme geht und mit der Symmetrieachse den Winkel φ einschließt. Ist der Abstand des Präparates von der Kegelspitze gleich m, der Abstand des Interferenzpunktes auf dem aufgerollten Kegelmantel von der Kegelspitze gleich R, so berechnet sich der Winkel $2\,\vartheta$ zu $\operatorname{tg} 2\,\vartheta = \dfrac{R\sin\alpha}{m - R\cos\alpha}$ und daraus der Radiusvektor ϱ des Laue-Punktes auf einer Ebene im Abstand m zu

$$\varrho = \frac{m \cdot R\sin\alpha}{m - R\cos\alpha}.$$

Aus dieser Überlegung ist also ersichtlich, daß die Zuordnung von Kegeldiagrammen auf eine Ebene eindeutig und einfach möglich ist. Die oben abgeleiteten Formeln gelten für den Fall der Durchstrahlung und müssen für Reflexionsdiagramme so variiert werden, daß für den Winkel $2\,\vartheta$ $(180 - 2\,\vartheta)$ eingesetzt wird. Vor Eingang in die weitere Besprechung sei noch erwähnt, daß für exakte Messungen auch die Doppelschicht des Filmes stören kann und daß man also den entsprechenden Betrag $d = D\operatorname{cotg}(\alpha + 2\,\vartheta)$ für Durchstrahlung, $d = D\operatorname{cotg}[180 - (2\,\vartheta - \alpha)]$ für die Reflexion, wenn D die Filmdicke ist, in Rechnung setzen muß, um den wahren Abstand der Interferenzfigur zu erhalten.

Bestimmung der Faserachse. Um die Faserachse von kubisch kristallisierenden Materialien ermitteln zu können, ist laut Glocker[1]) mindestens die Anwesenheit eines Punktes der Würfel- und eines der Oktaederebene nötig. Diese Forderung konnte bei der Reflexionsmethode mit dem planen Film fast nie erfüllt werden, während sie bei der Kegelreflexion fast immer erfüllbar ist. Als Beispiel eines mit der Kegelreflexionsmethode auf-

[1]) R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, S. 311. Berlin, Springer, 1927.

Fig. 11.

Fig. 12.

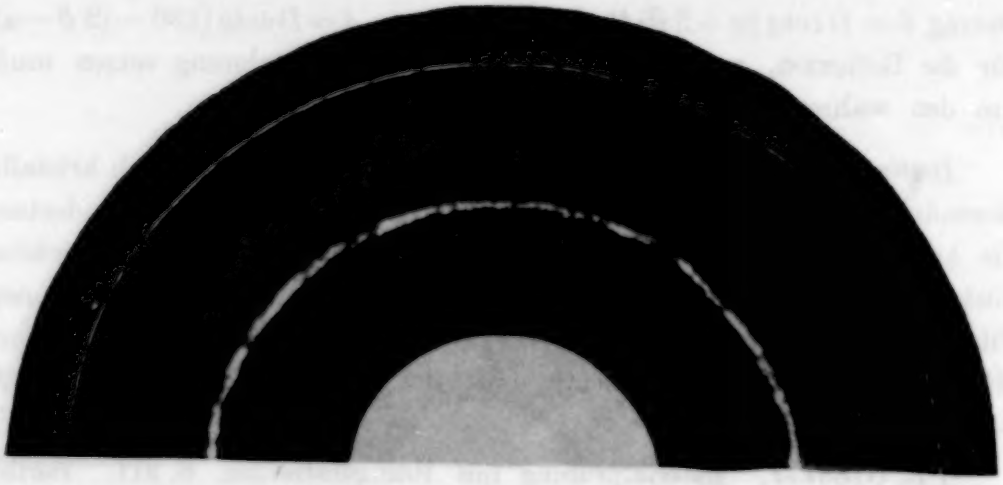


Fig. 13.

genommenen Faserdiagrammes diene Fig. 11. Das Faserdiagramm wurde von einem gewalzten Cu-Blech mit Cu-Strahlung aufgenommen. Die Umrechnung der Interferenzpunkte auf die Ebene erfolgt wieder auf die oben angegebene Weise. Zum Beweis für das starke Auflösungsvermögen der Kegelreflexionsmethode bei Anwesenheit von Asterismen, also zahlreichen Faserachsen, sollen die Diagramme Fig. 12 und 13 dienen, von denen Fig. 12 ein von einem bis knapp vor die Streckgrenze gezogenen und nachher entspannten technischen Eisen mit Fe-Strahlung aufgenommenes Reflexionskegeldiagramm wiedergibt, während Fig. 13 von einem über die Streckgrenze gezogenen Eisenstab stammt. Aus den Diagrammen 11, 12 und 13 geht also eindeutig hervor, daß durch geeignete Wahl der Röntgenstrahlung alle Feinstrukturuntersuchungen am technischen Werkstück selbst in der Reflexion vorgenommen werden können, die bisher der Laue- oder Deybe-Scherrer-Plattenmethode in der Durchstrahlung vorbehalten waren.

Bestimmung der Gitterkonstante von technischen Werkstücken. Gitterkonstantenmessungen an technischen Werkstücken, ohne Verletzung des Materials, sind sowohl zur Untersuchung von Legierungen als auch zur Ermittlung von Spannungen und zum Nachweis der Homogenität des Materials, zu Korrosionsstudien usw. nötig. Als Hauptschwierigkeit stellt sich solchen Untersuchungen, die meist nach der Methode von Sachs-Weerts[1]) vorgenommen werden, die Präzisionsbestimmung des Abstandes Werkstück–Film entgegen, da eine exakte Abstandsbestimmung nur durch Aufbringen von genau definierten Testobjekten auf das Werkstück möglich ist. Ferner muß die Dicke des Testobjekts so gewählt werden, daß die Intensität der Linien der Eichsubstanz und des zu untersuchenden Gegenstandes praktisch gleich ist. Bei der Untersuchung an technischen Objekten, Brücken, Schienen usw. ist dieser Vorgang jedoch fast unmöglich. Ein weiterer Nachteil der oben zitierten Arbeit besteht in der Linienarmut der Reflexionsdiagramme, die es erfordert, oft nur aus einer bzw. zwei nahe benachbart liegenden Linien die Gitterkonstante zu ermitteln. Dieser letztgenannte Mangel ist durch die Kegelreflexionsmethode automatisch beseitigt, da auf dem Kegel bei technischen Werkstücken immer mehrere Linien abgebildet werden. Um Meßfehler bei der Ausmessung der Linien, die durch punktförmige Auflösung der Linien infolge der Anwesenheit von Faserachsen im Material oder durch grobkörniges Gefüge bedingt sind, hintanzuhalten, kann der Kegel während der Aufnahme um seine Achse rotieren. Die exakte

[1]) G. Sachs u. J. Weerts, ZS. f. Phys. **64**, 344–358, 1930.

Bestimmung des Abstandes des Werkstückes von der Kegelspitze hat Verfasser auf zweierlei Arten gelöst, die wahlweise zur Anwendung gelangen können, deren Anwendung aber wohl meist nur bei der Kegelreflexionsmethode zweckmäßig sein wird. Die erste Art besteht darin, daß die Aufnahme mit einer Röntgenstrahlung vorgenommen wird, in der wenigstens zwei charakteristische Strahlungen enthalten sind. Dies kann entweder durch Heranziehung der β-Strahlung oder besser durch Verwendung einer Anode, die aus gleichen Teilen von in der Atomnummer nur wenig unterschiedenen Materialien besteht, erreicht werden. Für Eisenuntersuchungen z. B. verwendet Verfasser öfter eine Anode aus einer Legierung von 50% Fe und 50% Co, die sich auch praktisch gut herstellen läßt. Um die nachherigen Überlegungen zu vereinfachen, ist es zweckmäßig, die Kombination der Strahlungen so zu wählen, daß die Beugung beider Strahlungen an derselben Netzebene auf dem Kegel noch gut zur Abbildung gelangt. Die Überlegung beruht auf folgenden vier Gleichungen mit vier Unbekannten:

$$n\lambda_1 = 2d \sin \vartheta_1,$$

$$n\lambda_2 = 2d \sin \vartheta_2,$$

$$\frac{m}{R_1} = \frac{\sin(2\vartheta_1 - \alpha)}{\sin 2\vartheta_1},$$

$$\frac{m}{R_2} = \frac{\sin(2\vartheta_2 - \alpha)}{\sin 2\vartheta_2},$$

in welchen Gleichungen m den senkrechten Abstand des Präparates von der Kegelspitze und R_1 und R_2 die den λ_1, λ_2 entsprechenden Linienabstände von der Kegelspitze bedeuten. Um R_1 und R_2 exakt messen zu können, ist es nötig, auf dem Film die Richtung zweier Leitlinien genau zu definieren. Durch geeignete Ausnehmungen in dem den Film anpressenden Innenkegel kann die Markierung der Leitlinien leicht erfolgen. Durch entsprechende Umformung der Gleichungen erhält man für m die Gleichung:

$$\frac{R_2 \cos\alpha - m}{\sqrt{R_2^2 - 2mR_2\cos\alpha + m^2}} - \frac{R_1 \cos\alpha - m}{\sqrt{R_1^2 - 2mR_1\cos\alpha + m^2}} - \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^2 + 1 = 0.$$

Da man den angenäherten Abstand m des Präparates vom Kegelscheitel meist kennt, läßt sich die Gleichung rasch nach der Newtonschen Näherungsformel auflösen. Meist sind auch die obere und untere mögliche Grenze für den Abstand bekannt, so daß die Gleichung nach der regula falsi aufgelöst werden kann. In vielen Fällen dürfte auch wohl eine gra-

phische Lösung der Gleichungen bei annähernd bekanntem Abstand eine ausreichende Genauigkeit ergeben.

Das Studium von nur einer Netzebene hat eine große Bedeutung bei der Veränderung des Netzebenenabstandes eines Materiales beim Aufbringen von Spannungen auf dasselbe, da nicht anzunehmen ist, daß sich in einem technischen Werkstück alle Netzebenen der Kristalle in gleichem Maße unter dem äußeren Einfluß verändern. Will man aber nicht einzelne Netzebenenabstände, sondern die Gitterkonstante von kubisch kristallisierenden Substanzen ermitteln, so genügt bei Anwesenheit von bloß zwei Interferenzlinien von verschiedenen Netzebenen bloß *eine* Wellenlänge, da die vier Gleichungen für das kubische System lauten:

$$\sin\vartheta_1 = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{\Sigma h_1^2}, \qquad \sin\vartheta_2 = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{\Sigma h_2^2},$$

$$\frac{m}{R_1} = \frac{\sin(2\vartheta_1 - \alpha)}{\sin 2\vartheta_1}, \qquad \frac{m}{R_2} = \frac{\sin(2\vartheta_2 - \alpha)}{\sin 2\vartheta_2},$$

woraus sich für m die Gleichung errechnet:

$$\frac{R_2\cos\alpha - m}{\sqrt{R_2^2 - 2mR_2\cos\alpha + m^2}} - \frac{R_1\cos\alpha - m}{\sqrt{R_1^2 - 2mR_1\cos\alpha + m^2}} - \frac{\Sigma h_1^2}{\Sigma h_2^2} + 1 = 0.$$

Diese Gleichung läßt sich auf die oben angegebene Weise ebenfalls leicht auswerten.

Um aber auch noch die Messung der Liniendistanz von der Kegelspitze, deren Bestimmung immerhin eine Fehlerquelle bedeuten kann, vermeiden zu können, bestimmt Verfasser die Gitterkonstante von kubisch kristallisierenden Substanzen auf Grund folgender Überlegung. Wie aus Fig. 14 zu ersehen ist, muß der Quotient der Distanz dreier Linien untereinander — es wurde willkürlich die Distanz zwischen der inneren und äußeren und der inneren und mittleren Linie gewählt und mit „b" bzw. „c" bezeichnet — unabhängig vom Abstand des Werkstückes vom Kegelscheitel konstant bleiben, wenn die Gitterkonstante sich nicht ändert, da die entsprechenden Dreiecke ja untereinander ähnlich sind; ändert sich aber die Gitterkonstante, so ändert sich auch der Quotient $\frac{b}{c}$. Da für $\frac{b}{c}$ die Gleichung gilt:

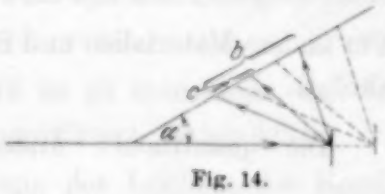


Fig. 14.

$$\frac{b}{c} = \frac{\sin 2(\vartheta_1 - \vartheta_2)\sin(2\vartheta_3 - \alpha)}{\sin 2(\vartheta_1 - \vartheta_3)\sin(2\vartheta_2 - \alpha)},$$

wenn ϑ_1, ϑ_2 und ϑ_3 die entsprechenden Glanzwinkel der drei Linien bedeuten, so lassen sich aus dieser Gleichung und den zugehörigen drei Gleichungen $a = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta_i} \sqrt{\Sigma h_i^2}$ die ϑ_1, ϑ_2, ϑ_3 und somit auch die Gitterkonstante „a" errechnen. Um die Rechnung zu vermeiden, wird man, da die Gitterkonstante technischer Materialien annähernd bekannt ist, die Lösung der Gleichungen graphisch vornehmen. In untenstehender Kurve Fig. 15 ist die Abhängigkeit der Gitterkonstante „a" von dem Verhältnis $\frac{b}{c}$ für Eisen, aufgenommen mit Fe-Strahlung, aufgetragen. Die Distanz „b" ist der Abstand der (022) α- von der (112) α-Linie und c der Abstand der

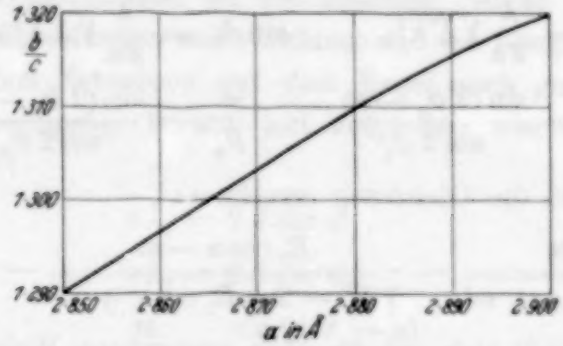


Fig. 15.

(022) α- von der (022) β-Linie. Da die Kurve fast eine Gerade ist und zum mindesten in dem praktisch in Frage kommenden Teil keine Extrema und auch keine merkliche Verflachung besitzt, läßt sich die Gitterkonstante von Eisen mit beliebiger Genauigkeit aus dem Verhältnis $\frac{b}{c}$ ermitteln. Für andere Materialien und Strahlungen liegen die Verhältnisse naturgemäß ähnlich.

Die quantitative Änderung des Quotienten $\frac{b}{c}$ als Funktion der Änderung des Gitters durch äußere Einflüsse gilt auch für nichtkubisch kristallisierende Substanzen und gibt so die Möglichkeit, auf die äußeren Einflüsse durch Ermittlung von $\frac{b}{c}$ rückzuschließen. Für diese Art der Gitterkonstantenbestimmung bzw. der Bestimmung der Änderung der Gitterkonstante als Folge von äußeren Einflüssen genügt bloß eine Wellenlänge, sobald sie mindestens drei Linien auf dem Kegel abzubilden imstande ist. Durch Wahl von geeignet legierten Anoden (drei charakteristische Strahlungen) bzw. durch die Mitverwendung der β-Linie eines Anoden-

bestandteiles und einer Anode aus zwei Elementen ist es auch meist möglich, drei Interferenzlinien *einer* bestimmten Netzebene zu erhalten, so daß aus der Änderung des Quotienten $\frac{b}{c}$ auch die Änderung *eines* Netzebenenabstandes als Folge äußerer Einflüsse direkt errechnet werden kann.

Die Meßgenauigkeit des oben beschriebenen Verfahrens zur Bestimmung von Gitterkonstanten kann naturgemäß beliebig hoch werden, wenn man nur eine entsprechend dünne, lange Blende zur möglichsten Vermeidung von Divergenz und Konvergenz der Strahlung und eine entsprechend langwellige Strahlung verwendet, um die Eindringtiefe bei der Bestimmung der Gitterkonstante vernachlässigen zu können. Diese Methode der Gitterkonstantenbestimmung wird sich naturgemäß nicht nur für technische Werkstücke, sondern überhaupt zur Untersuchung von Materialien, die sich nicht gut zylindrisch anordnen lassen oder nicht verletzt werden sollen, eignen, indem das zu untersuchende Objekt, z. B. Pulver, auf eine plane Unterlage gestrichen wird. Besonders zur Untersuchung von schadhaften, punktförmigen Stellen in Blechen, von korrodierten Metalloberflächen sowie zur Untersuchung von Farben an wertvollen Gemälden leistet diese Methode gute Dienste.

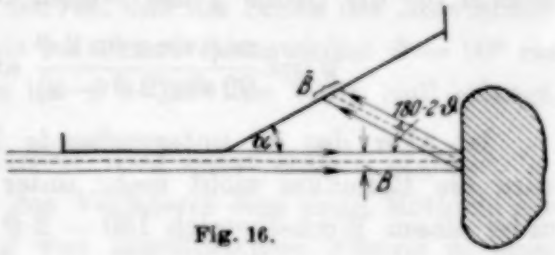


Fig. 16.

Daß die Methode des Doppelkegels auch zur Anfertigung vollständiger Drehkristalldiagramme verwendbar ist, geht wohl aus den gezeigten Laue-Diagrammen ohne weiteres hervor.

Breite der Interferenzfiguren. Aus Fig. 16 ist zu entnehmen, daß bei absolut paralleler Primärstrahlung und ungestörtem Kristallgitter die Breite $\overline{B}$ der Interferenzfigur in der Richtung der Leitlinie des Kegels gleich ist:

$$\overline{B} = B \frac{\cos 2\vartheta}{\sin (2\vartheta - \alpha)},$$

wenn man unter B den Durchmesser des primären Röntgenstrahlenbündels, also auch der bestrahlten Materialfläche, versteht. Aus dieser Figur ist auch zu ersehen, daß zur Vermessung der Linien, allerdings ohne Berücksichtigung der Eindringtiefe der Strahlung, das arithmetische Mittel aus dem größten und dem kleinsten Abstand einer Linie bzw. eines Punktes

vom Kegelscheitel oder der Linien untereinander genügt, um den Durchmesser des primären Strahlenbündels auf Null zu reduzieren. Um auch die Breite eines Interferenzpunktes parallel zur Kegelgrundfläche, deren Kenntnis zur Bestimmung des Streuwinkels von Faserdiagrammen Bedeutung besitzt, ermitteln zu können, diene die Überlegung, daß der dem Interferenzbogen auf der durch den Interferenzpunkt zum Primärstrahl senkrecht stehenden Kreisfläche entsprechende Zentriwinkel ζ gegeben ist durch die Gleichung:

$$\sin\zeta = \frac{B\sin(2\vartheta-\alpha)}{2m\sin\alpha\sin 2\vartheta},$$

woraus für die Größe y des Bogens folgt:

$$y = \frac{m\pi\sin\alpha\sin 2\vartheta}{90\sin(2\vartheta-\alpha)}\ \text{arc sin}\ \frac{B\sin(2\vartheta-\alpha)}{2m\sin\alpha\sin 2\vartheta}.$$

Ist aber das zu untersuchende Kristallgitter nicht störungsfrei, so wird die Reflexion nicht mehr unter einem Winkel $180-2\vartheta$, sondern unter einem Winkelbereich $180-2\vartheta\pm\Delta\vartheta$ erfolgen, wie aus Fig. 17 zu ersehen ist. In diesem Falle darf auch z. B. bei der Vermessung der Linien in der Richtung der Leitlinie zur Bestimmung der Gitterkonstante usw. nicht mehr das arithmetische Mittel aus äußerem und innerem Ringabstand als reduzierter Ringabstand angesehen werden, da zu bedenken ist, daß der Ring nach außen, also gegen die kleineren Werte von ϑ, vom reduzierten Ringabstand um

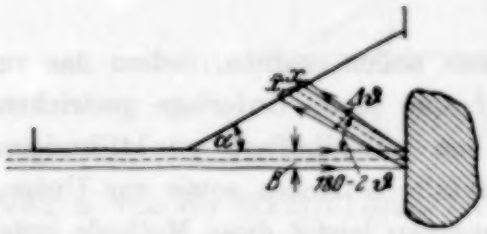


Fig. 17.

$$x = \frac{B}{2} + \frac{\left(m-\frac{B}{2}\operatorname{cotg}\alpha\right)\sin\alpha\sin\Delta\vartheta}{\sin(2\vartheta-\alpha)\sin(2\vartheta-\alpha-\Delta\vartheta)}$$

abweicht, während er gegen den Kegelscheitel, also gegen die größeren Winkel ϑ, um

$$\bar{x} = \frac{B}{2} + \frac{\left(m+\frac{B}{2}\operatorname{cotg}\alpha\right)\sin\alpha\cdot\sin\Delta\vartheta}{\sin(2\vartheta-\alpha)\sin(2\vartheta-\alpha-\Delta\vartheta)}$$

abweicht. Um aber auch in diesem Falle, sowie bei nicht streng paralleler Primärstrahlung den reduzierten Ringabstand exakt ermitteln zu können, empfiehlt es sich, z. B. für verschiedene äußere Ringabstände eine Kurvenschar experimentell zu ermitteln, auf welcher als Abszisse die Ringdicken

und als Ordinate die von der äußeren Ringdicke abzuziehenden Beträge aufgetragen werden.

An dieser Stelle sei auch erwähnt, daß die schon in der eingangs zitierten Arbeit des Verfassers zur Bestimmung von inneren Spannungen an technischen Werkstücken verwendeten Ringdicken durch die Kegelreflexionsmethode besonders aufschlußreich geworden sind, da die gegen den Kegelscheitel zu gelegenen Ringe eine weitaus größere Ringbreite besitzen als bei der Reflexionsmethode auf einem planen Film, und da außerdem die Verbreiterung der Ringe mehrerer Netzebenen erfaßt werden kann. Aus den oben abgeleiteten Formeln für parallele Primärstrahlung und ein ungestörtes Kristallgitter geht auch hervor, daß die Breite der Interferenzfiguren in der Richtung der Leitlinie bei einem Glanzwinkel $\vartheta = 90^0$ ein Maximum haben muß, während sie bei $\vartheta = 45^0$ den Wert Null erlangt.

Zusammenfassung. In obiger Arbeit wird nebst einigen ergänzenden Berichten zu einer früheren Arbeit des Verfassers eine neue Methode angegeben, die es durch Verwendung von kegelförmigen Filmen in einer Anordnung als Doppelkegel gestattet, vollständige Laue- und Drehkristalldiagramme anzufertigen und auszuwerten. Wird nur *ein* kegelförmiger Film zur Vornahme von röntgenographischen Untersuchungen in der Reflexion verwendet, kann diese Methode wegen ihres größeren Linienreichtums gegenüber der Reflexionsmethode auf dem planen Film sowohl zur Anfertigung auswertbarer Faserdiagramme als auch zur Bestimmung der Gitterkonstante von technischen Werkstücken verwendet werden. Besonders für letztere Untersuchungen, für welche sich die genaue Kenntnis der Kegelscheitel-Präparatdistanz auf Grund der vom Verfasser abgeleiteten Formeln ohne Hilfe von Bezugssubstanzen errechnen läßt bzw. überhaupt erübrigt, ist der Kegel in der Reflexionsmethode geeignet, da er es gestattet, Gitterkonstanten-Änderungen bzw. Netzebenenabstands-Änderungen von technischen Materialien durch äußere Einflüsse, z. B. Ziehen, Biegen usw., nachzuweisen und so aus den Röntgeninterferenzen ein Maß für die Belastung oder Durchbiegung des Materials zu erhalten. Für die Durchführung eines Teiles der genannten Untersuchungen, insbesondere der Änderung des Netzebenenabstandes, wird mit Vorteil eine Röntgenstrahlung Verwendung finden, die aus zwei oder drei charakteristischen Eigenstrahlungen zusammengesetzt ist, also von einer Anode emittiert wird, die aus gleichen Teilen von zwei oder drei Elementen besteht. Die Röntgenogramme können sowohl mit ruhendem als auch mit rotierendem Kegel ausgeführt werden. Mit ruhendem Kegel lassen sich alle Unter-

suchungen über die Anordnung der Kristalle, also über die Faserstruktur und die Biegegleitungen der Kristalle anstellen, sowie Unterschiede zwischen grobem und feinem Korn feststellen. Mit rotierendem Kegel kann man die Größe bzw. die Änderung von Netzebenenabständen sowie die Halbwertsbreite der Interferenzlinien ermitteln.

Sämtliche in obiger Arbeit angeführten Messungen und Untersuchungen wurden vom Verfasser in der staatlich autorisierten Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialuntersuchungen in Wien, deren Leiter er ist, ausgeführt. Herrn Assistenten Dr. Franz Lihl sei auch an dieser Stelle für seine wertvolle Mithilfe bei der Ausführung der Versuche herzlichst gedankt.

Ionenrohr als Übergangsrohr von optischen zu Röntgenröhren.

Von **V. Dolejšek** und **V. Kunzl** in Prag.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1931.)

Die Versuche, die einer der Autoren mit einem Ionenrohr bei Spannungen von 1000 Volt Gleichspannung früher vorgenommen hat, sind wiederholt worden. Es ist versucht worden, das Rohr mit größeren Intensitäten zu belasten. Dabei hat sich gezeigt, daß sich die Entladungsform bei Steigerung der Intensität plötzlich in derselben Weise ändert, wie es bei dem Hohlkathodenrohr von Paschen geschieht (Leuchten in der Hohlkathode). Auf Grund dieser Feststellung sind Bedingungen herausgearbeitet worden, welche bei der erwähnten Spannung und 100 mA die Entladungsform so zu regulieren gestatten, daß mit diesem Rohr nicht nur optische, sondern auch Röntgenspektren lichtstark aufgenommen werden können. Die Konstruktion des verwendeten Rohres wird näher beschrieben.

Ionenröhren sind in der letzten Zeit bei röntgenspektroskopischen Arbeiten meist durch Elektronenröhren verdrängt worden. Der Hauptvorteil der Elektronenröhren liegt darin, daß man die Intensität unabhängig von der Spannung regulieren kann. Deswegen sind auch von diesen Röhren — sowohl in der Technik als auch in der Wissenschaft viele neue Hochleistungskonstruktionen und Typen gebaut worden. Auch bei kleinen Spannungen arbeiten, wie aus der Literatur ersichtlich ist, nach den bisherigen Ansichten Elektronenröhren besser als Ionenröhren. Deswegen benutzt man Elektronenröhren auch bei niedrigen Spannungen, trotz der erhöhten Nachteile dieser Röhren bei so niedrigen Spannungen. Denn die Erhaltung genügender Intensität bei niedrigen Spannungen erfordert wegen des abfallenden Sättigungsstromes eine Überheizung der Spirale. Dadurch entsteht eine Erhöhung der Zerstäubung der Spirale und Verunreinigung der Antikathode. Um diese Verunreinigungen der Antikathode zu vermeiden, hat Thoraeus[1]) eine Zwischenfolie zwischen Antikathode und Glühspirale angeordnet. Diese Verunreinigung war schon bei höheren Spannungen ein Nachteil der Elektronenröhren gegenüber den Ionenröhren. Aus diesem Grunde werden Ionenröhren der Typen von Siegbahn-Hadding, Debay-Hull, Seemann, Philips für metallographische Zwecke noch immer vorgezogen.

Diesen Übelstand der Elektronenröhren hat Söderman[2]) dadurch überwunden, daß er bei den niedrigen Spannungen die Gitteranordnung

[1]) R. Thoraeus, Phil. Mag. **1**, 322, 1926.
[2]) M. Söderman, Phil. Mag. **10**, 600, 1930.

von Lilienfeld[1]) verwendet hat. Seine Resultate haben gezeigt, daß man durch diese Anordnung die Überheizung umgehen und dadurch die Zerstäubung der Spirale beseitigen kann. Aber auch bei der Anordnung, mit welcher Söderman seine erfolgreichen Resultate im langwelligen Röntgengebiet erzielt hat, war die günstigste Höchstintensität für Röntgenstrahlen auf 30 mA beschränkt. Die bisher angegebenen Typen von Ionenröhren arbeiten gewöhnlich am besten bei Spannungen von 30000 bis 40000 Volt[2]). Auch die neuere Ausführungsform des Ionenrohres von Sandström[3]) wird für Spannungen von 50 bis 60 kV als am besten geeignet angegeben. Obwohl man bei diesen Spannungen nur im Wellenlängenbereich von 0,5 bis 3 Å ökonomisch arbeiten kann[2]), sind auch größere Wellenlängen erreichbar. So hat schon Moseley[4]) die K-Serie von Aluminium mit einem Ionenrohr nach Kaye dargestellt.

Einer von uns hat im Jahre 1930 in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Charlottenburg im Laboratorium des Präsidenten versucht, ein Ionenrohr für niedrige Spannungen auszuarbeiten. Bei einer Gleichspannung (Dynamomaschine oder Batterie) von ungefähr 1600 Volt und 15 mA Intensität sind mit einem Ionenrohr die Hauptlinien der K-Serie von Magnesium und im langwelligen Gebiet bei ungefähr 400 Å einige Linien, die man nicht optisch klassifizieren konnte, gewonnen worden[5]).

Das Rohr wurde so betrieben, daß in Serie mit dem Rohr ein hochohmiger, regulierbarer Wasserwiderstand mit fließendem Wasser eingeschaltet war. Sandström[3]) benutzt auch bei Spannungen von ungefähr 55 kV wegen der Stabilität der Entladung einen hochohmigen Silitwiderstand. Auch das Helium, welches als Gasfüllung verwendet wurde, wirkte beruhigend auf den Lauf der Röhre. Was von der Gasfüllung des Rohres durch den Spalt in den Spektrographen entweicht, wird durch die Hochvakuumpumpe in das Rohr zurückgepumpt, wie es bei der Paschenschen Methode bei optischen Spektren geschieht. Wenn wir als Gasfüllung der Röhre Helium verwenden, bedienen wir uns, um Helium zu ersparen, immer dieser Methode an Stelle der gewöhnlichen Einlaßmethode, die wir z. B. bei Luftfüllung verwenden.

Aber auch, wenn die Intensität von 10 bis 200 mA gesteigert wurde, ist es uns nicht gelungen, die Linien lichtstärker zu bekommen. Die nicht

[1]) J. E. Lilienfeld, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstrahlen **18**, 256, 1912.
[2]) Siehe M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, S. 34, 1924; S. 70, 1931.
[3]) A. Sandström, ZS. f. Phys. **65**, 632, 1930.
[4]) H. G. J. Moseley, Phil. Mag. **27**, 703, 1914.
[5]) V. Dolejšek, C. R. **192**, 1088, 1931.

immer reproduzierbaren mit der Röhre erreichten Ergebnisse sind auf die ungleichmäßige Ökonomie des Rohres bei verschiedenen Intensitäten zurückzuführen. Deswegen haben wir nun versucht, die Belastung bei gleichzeitiger Erhaltung der ökonomischen Ausbeute, mit der das Rohr bei kleinen Intensitäten arbeitet, systematisch zu steigern.

Um dies besser zu erreichen, haben wir auf zwei Apparaturen gleichzeitig gearbeitet. Eine dieser Apparaturen war ein Vakuumspektrograph vom Siegbahnschen Typ mit einem Kristall, die andere ein Vakuumspektrograph nach Osgood[1]) mit einem Rowlandschen Gitter[2]). Bei den Versuchen hat sich vor allem herausgestellt, daß bei diesen Spannungen die Kathode viel mehr beansprucht wird als die Antikathode. Es war daher notwendig, eine möglichst kräftige Kühlung der Kathode anzuwenden. Außerdem hat sich gezeigt, daß Kupfer als Träger der Kathode — die in der vorliegenden Arbeit aus Aluminium hergestellt war — zu diesem Zweck nicht ausreicht. Als bestes Kathodenmaterial und auch als Material für das ganze Rohr hat sich die Legierung Chromeisen[3]) erwiesen. Aus diesem Material hat uns die Röntgenröhrenfabrik C. H. F. Müller, Hamburg, ein Spezialrohr gebaut[4]).

Da man außerdem das Chromeisen mit Glas direkt verschmelzen kann, können auch die Kittungen wegfallen. Die Dichtungen mit Fett (konusförmig) können auch der größeren Reinheit wegen überall oder an den stark beanspruchten Stellen durch Bleidichtungen nach Ott[5]) und Halberstadt[4]) ersetzt werden.

Die Konstruktion des Rohres ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Wie die Figur zeigt, hat das Rohr die längliche Form der Elektronenröhren. Man kann auch durch Austausch der Kathode das Rohr als Elektronenrohr benutzen. Mit dem Spektrographen ist das Rohr durch den Ansatz A und eine Bleidichtung B verbunden. Auf dem Ansatz A' sitzt die Kathode K, auf ähnliche Weise wie A befestigt. Die Antikathode AK ist mit einem Schliff gedichtet, da sich eine solche Dichtung bei leichterem Austausch der Antikathode als genügend erwiesen hat. Diese Stelle wird nämlich nicht so in Anspruch genommen, wie die beiden früher erwähnten Stellen

[1]) T. G. Osgood, Phys. Rev. Suppl. **1**, 228, 1929

[2]) Siehe auch V. Dolejšek, l. c.

[3]) A. Bouwers, Physica **4**, 173, 1924; Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **33**, 575, 1925.

[4]) An dieser Stelle danken wir der Firma C. H. F. Müller sowie ihrem Ingenieur Herrn Halberstadt für das freundliche Entgegenkommen, mit dem sie unsere Wünsche bei der Konstruktion berücksichtigt haben.

[5]) H. Ott, Phys. ZS. **27**, 598, 1926.

(Kathode und Spalt). Trotzdem wurde bei der Antikathode der Innenschliff wegen der Möglichkeit einer guten Kühlung verwendet. Das ganze Rohr wird mit Wasser gekühlt (*W*).

Um die Elektroden möglichst kräftig kühlen und dabei auch leicht auswechseln zu können, wird folgende Konstruktion verwendet. Die Elektroden bestehen aus zwei Teilen (Fig. 2) und zwar aus dem Träger *T* und aus der eigentlichen Elektrode *E*. Der Träger besteht aus einem Eisenrohr, das mit dem Dichtungsansatz durch ein angeschmolzenes Glasrohr isoliert verbunden ist. Der zweite Teil — die eigentliche Elektrode — ist mit dem erwähnten Träger auf folgende Weise vakuumdicht verbunden. Der Träger ist am Ende mit einem Außengewinde *G* (1,2 mm Steigung) versehen und hat vorne eine Schneide *S*. Die eigentliche Elektrode (z. B. Aluminiumkathode bzw. Aluminiumantikathode) ist ebenfalls mit einem Außen-

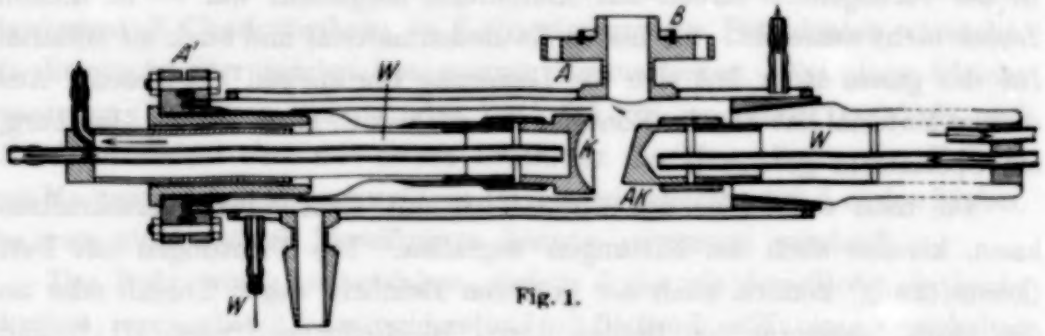


Fig. 1.

gewinde $G^1/_2$ versehen, jedoch mit einer anderen Steigung (0,6 mm) wie das Gewinde des Trägers. Rückwärts trägt sie eine Nut *R*, in welche ein Bleiring eingelegt ist. Beide Teile werden durch eine Überwurfmutter *H*, welche die entsprechenden Innengewinde — die beide als Rechtsgewinde geschnitten sind — hat, zusammengepreßt. Dadurch kann man leicht infolge des großen Druckes eine vakuumdichte Verbindung beider Teile erzielen, ohne daß die beiden Teile beim Verschrauben ihre gegenseitige Lage verändern.

Diese Art von Dichtung kann man auch bei sehr kleinen Dimensionen der beiden Teile und des zur Verfügung stehenden Raumes verwenden. Außerdem kann man die Elektroden in beliebiger Stellung fixieren. Die Konstruktion hat auch den großen Vorteil, daß die Kühlung *W* möglichst nahe an die beanspruchte Fläche der Elektrode heranreicht und daß man auf diese Weise auch nichtlötbare Metalle, wie z. B. Aluminium, luftdicht verbinden und auswechseln kann, wobei das Kühlwasser bis in das Elektrodenmaterial reicht. Über die Kathode ist ein Rohr aus Glas oder Por-

zellan geschoben, welches die ganze Länge der Kathode bis zu ihrem Rande möglichst passend umschließt. Dies Isolierrohr verhindert die Entladung von der Kathode zur metallischen Röhrenwand. Aus dem beschriebenen Rohr aus Chromeisen konnte man immer rasch alle Spuren von Verunreinigungen (wie z. B. Sauerstoff oder Kohlenwasserstoffe) beseitigen. Mit dem Rohr konnten wir auch den Versuch anstellen, die Emission der Wolframglühspirale bei niedrigen Spannungen durch Niederschlag von Magnesiumdämpfen auf den Wolframdraht zu steigern. Das Magnesium ist aus einem Quarztiegel im Vakuum (durch Hilfskonus) auf die Wolframspirale in ganz kleinen Mengen nach Beseitigung aller Spuren von Gasen überdestilliert worden.

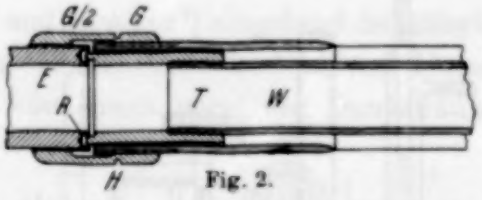


Fig. 2.

Wie stellten eine sehr starke Vergrößerung der Emission bei stark erniedrigter Heizung fest. Bei einer Spannung von 2000 Volt änderte sich z. B. die Emission der Spirale und die Intensität des Heizstromes folgendermaßen:

Bei reiner Wolframspirale	2 mA	bei	4,5	Amp.	Heizstrom
Nach Einwirkung der Mg-Dämpfe . .	100 „	„	4,4	„	„
	40 „	„	1,8	„	„

Die Emissionsfähigkeit so einer Spirale ist aber sofort verlorengegangen, wenn z. B. Spuren von Sauerstoff in das Rohr eingedrungen sind. Noch größer ist die Wirkung von Calciumdämpfen auf die Wolframspirale. Die mit Ca behandelte Wolframspirale emittiert schon bei Dunkelrotglut, aber die Emission ist noch weniger konstant als die der mit Mg behandelten Wolframspirale. Die Emissionsfähigkeit ging auch dann verloren, wenn Spuren von Sauerstoff auf die ganz kalte Spirale einwirkten.

Über die Anwendbarkeit dieser Versuche zur Emission von Elektronenröhren bei niedrigen Spannungen und über den Vergleich der Emission von Oxydspiralen können wir noch nichts Näheres aussagen und wir geben das nur als Beweis der erzielten Reinheit des beschriebenen Rohres an. Wir haben bisher mit diesem Rohr nicht so lichtstarke Spektren erhalten wie mit unserem Ionenrohr. Das Verfahren scheint jedoch für ganz niedrige Spannungen gewisse Vorteile zu bieten.

Das zweite bei unserer Arbeit benutzte Rohr ist, ähnlich wie das oben beschriebene, aus gewöhnlichem Eisen hergestellt. Auch dies Rohr hat sich bei verhältnismäßig kleinem Röhrenvolumen und kleiner Entfernung vom

Antikathodenspalt bei niedrigen Spannungen (1000 bis 2000 Volt) sehr gut bewährt.

Das Vakuum haben wir bei unserem Ionenrohr teils mit einem besonders konstruierten Nadelventil, teils mit einem Glasventil mit Quecksilberverschluß reguliert (letzteres haben wir vorgezogen). In ein Glasrohr ist ein engeres am unteren Ende geschlossenes Rohr eingeschmolzen (Fig. 3). Das innere Glasrohr hat einen Längssprung, das äußere ist durch ein Gummirohr mit einem anderen Glasrohr verbunden, in dem sich Quecksilber befindet. Durch Heben und Senken dieses Rohres vergrößert oder verkleinert man durch das Quecksilber die freie Länge des Sprunges. Die Regulierung [Feinregulierung durch die Schraube *Sc*, Grobregulierung durch Verschieben am Stativ (*H*)] ist auf diese Weise in weiten Grenzen möglich und fein abstufbar, was für einen ruhigen Betrieb des Rohres sehr wichtig ist. Möglicherweise vorhandene Quecksilberdämpfe werden durch Ausfrieren beseitigt.

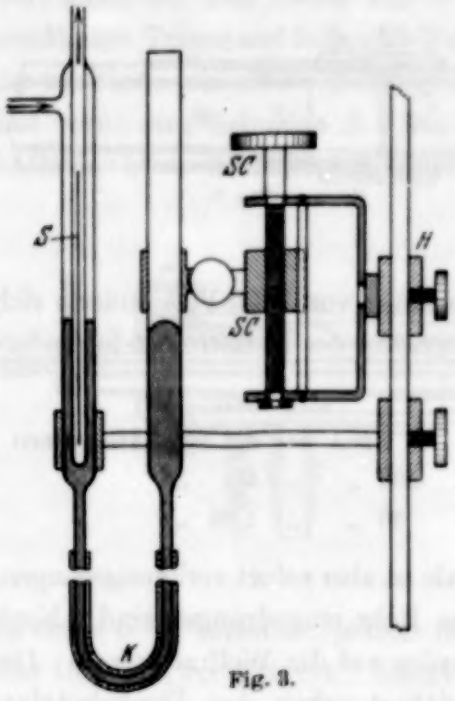


Fig. 3.

Die feine Regulierung war auch wegen der Kleinheit des Röhrenvolumens sehr wichtig.

In späteren Versuchen wurde auch außer dem hochohmigen Widerstand (bzw. anstatt des hochohmigen Widerstandes) eine Drosselspule mit Erfolg verwendet. Das ist begreiflich, da bei Änderungen des Entladungsvorganges hochfrequente Schwingungen entstehen. Als Stromquelle verwendeten wir einen Transformator für zweimal 2000 V_{eff} und 4 kVA mit einem Zweiweggleichrichter mit zwei Gleichrichterröhren. Zur Messung der Spannung benutzten wir ein elektrostatisches Voltmeter.

Das oben beschriebene Rohr haben wir mit Intensitäten bis zu 500 mA belastet. Doch konnten wir vorerst durch eine Steigerung des Röhrenstromes auf 500 mA keine bessere Strahlungsausbeute erzielen, ähnlich wie es bei unseren ersten Versuchen erging, bei denen wir den Röhrenstrom von 10 bis 20 mA auf 200 mA steigerten. Manchmal sind sogar bei großen Intensitäten gar keine X-Linien erschienen. Dagegen haben sich optische Linien in dem Wellenlängengebiet von 200 bis 1500 Å gezeigt. So sind z. B.

bei solchen Aufnahmen einige Glieder der 303 Å-Serie des ionisierten Heliums erschienen, obwohl keine als optisch günstig bekannte Stelle des Entladungsraumes (Antikathode) abgebildet wurde. Es ist wichtig, zu bemerken, daß sich bei diesen Aufnahmen die Spannung an der Röhre nicht sichtlich geändert hat[1]). Durch verschiedene Aufnahmen sind wir bei der Änderung der Intensität zu der Ansicht gekommen, daß durch Steigerung der Intensität die Entladungsform im Ionenrohr in eine ähnliche übergeht, wie sie beim Hohlkathodenrohr von Paschen[2]) bekannt ist. Das Hohlkathodenrohr wurde von Schüler[3]) studiert und weitergebildet und von Güntherschulze[4]), Takahashi[5]), Frerichs[6]) und Sawyer[7]) eingehend diskutiert. Die Entladung in der Paschenschen Hohlkathode besteht aus einem intensiven negativen Glimmlicht, das von einem negativen Dunkelraum im Innern der Hohlkathode eingeschlossen ist. Diese Entladungsform, die (bei etwa 400 Volt) die lichtstarken ersten und zweiten optischen Spektren gibt, hängt bei den gegebenen Dimensionen der Kathode von dem Gas und dem Druck ab. Die Entladungsform ist ein Verlegen des negativen Glimmlichtes in das Innere der Hohlkathode und tritt plötzlich auf, und zwar auch dann, wenn die Hohlkathode an einer Seite oder teilweise auch an der anderen Seite geschlossen ist (Fig. 4). Die Kathode kann im Innern der Anode liegen, was aber nicht unbedingt notwendig ist[8]).

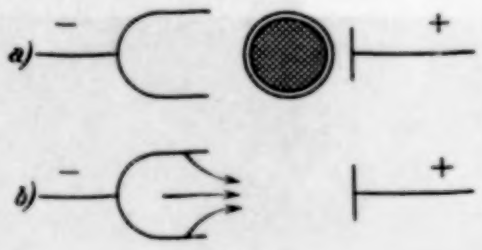


Fig. 4.

Wie wir festgestellt haben, treten ähnliche Verhältnisse bei der Änderung der Entladungsform im Ionenrohr bei Spannungen von ungefähr 2000 Volt auf, denn der Kathode des Ionenrohres wird zwecks Fokussierung der Elektronen die Form der einseitig geschlossenen Hohlkathode gegeben. Um Röntgenstrahlen auf der Antikathode zu erzeugen, ist jedoch nötig, die

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Die Spannungsänderung hängt von der Form und von den Dimensionen der Röhre sowie den Elektroden und auch davon ab, ob beide oder nur eine Elektrode von dem Röhrenkörper isoliert sind.

[2]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **50**, 901, 1916; Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. 1927, S. 207.

[3]) H. Schüler, Phys. ZS. **22**, 264, 1921; ZS. f. Phys. **35**, 323, 1926.

[4]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **19**, 313, 1923.

[5]) J. Takahashi, Ann. d. Phys. **3**, 49, 1929.

[6]) R. Frerichs, Ann. d. Phys. **85**, 362, 1928.

[7]) R. A. Sawyer, Phys. Rev. **36**, 44, 1930.

[8]) H. Schüler, Phys. ZS. **22**, 264, 1921; ZS. f. Phys. **35**, 323, 1926.

normale Entladungsform von Ionenröhren zu erhalten (Fig. 4b) und das Überspringen des negativen Glimmlichtes in das Innere der Hohlkathode zu verhindern (Fig. 4a).

Daß beide Entladungsformen bei ungefähr demselben Druck existieren können, und daß das Leuchten im Innern der Hohlkathode — wenn einmal eingetreten — stabiler ist, hat auch Schüler[1]) gezeigt. Bei kleinen Intensitäten kann man die normale Entladungsform von Ionenröhren leicht erhalten. Steigert man jedoch die Intensität, so springt die normale Entladungsform leicht in die Form um, die man zur Erzeugung optischer Spektren benutzt. Dies erklärt auch, warum die Intensität der Röntgenlinien mit der Steigerung der Intensität im Ionenrohr bei niedrigen Spannungen bei unseren ersten Versuchen nicht zugenommen hat. Erst nach Feststellung dieses Umspringens der Entladung im Ionenrohr ist es uns durch Änderung der Dimensionen der Kathode und der Röhrenteile gelungen, die normale Entladungsform von Ionenröhren auch bei größeren Intensitäten zu erhalten. Mit einer der beiden Röhren ist es uns so geglückt (Fig. 1), bei 100 mA und 2000 V_{eff} mittels eines Gipskristalls die *K*-Serie von Aluminium sehr lichtstark zu erhalten, wie aus Fig. 5 zu ersehen ist.

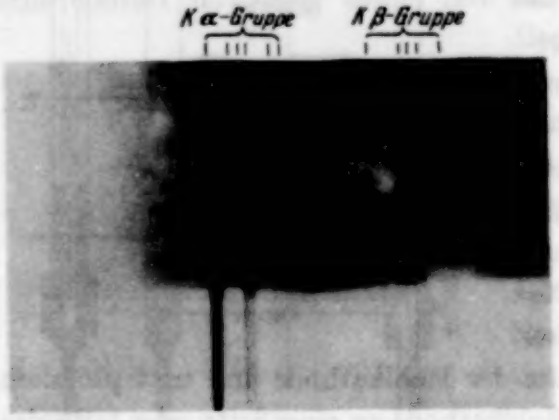


Fig. 5.

Das zweite Rohr, mit welchem wir versuchten, bei noch niedrigen Spannungen zu arbeiten, unterschied sich vom ersten nur durch Form und Dimensionen der Kathode, Isolationsgläser und in erster Reihe durch den Elektrodenabstand. Mit diesem Rohr haben wir bei Intensitäten von ungefähr 100 mA die gewünschte Entladungsform bisher nicht erzielt. Dies war leicht am Fehlen von Erscheinungen, die durch die Wirkung von fokussierten Elektronen entstehen (Fokusanfressungen) zu erkennen. Dagegen traten bei dieser Entladungsform die früher erwähnten optischen Spektren lichtstark auf. Die mitgeteilten Ergebnisse erhielten wir mit dem erstbeschriebenen Rohr, dessen Kathode, wie bereits erwähnt, mit einem Isolierrohr überzogen war. Wichtig ist, daß das Isolierrohr die Kathode

[1]) H. Schüler, Phys. ZS. **22**, 264, 1921; ZS. f. Phys. **35**, 323, 1926.

eng umschließt. Die günstigste Entfernung Kathode—Antikathode war hierbei 19 mm. Der Krümmungsradius der Kathode war 21 mm. Den Kathodendurchmesser haben wir möglichst groß gewählt, da es sich zeigte, daß man die Intensität bei Erhaltung der Entladungsform steigern kann, wenn man die Kathode vergrößert. Der so erhaltene Fokus auf der Antikathode war punktförmig und scharf begrenzt. Dadurch, daß wir der Kathode in zwei senkrechten Richtungen verschiedene Krümmungen gaben, erzielten wir auch einen scharf begrenzten länglichen Fokus, wie aus der Fig. 6 zu ersehen ist.

Fig. 6.

Durch weitere Steigerung des Röhrenstromes könnte man wieder die bereits erwähnte Entladungsform für optische Spektren erhalten.

Die Untersuchungen über die nähere und genauere Durchforschung der Betriebsbedingungen dieses Rohres sind im Gange, besonders hinsichtlich der Reinheit und der Steigerung der Intensität im langwelligen X-Gebiet.

Diese Arbeit wurde uns durch eine Stiftung der Rockefeller-Foundation ermöglicht, wofür wir an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Prag, Spektroskopisches Institut der Karls-Universität.

Berichtigung zu meiner Arbeit: Die Winkelverteilung der Intensität von Ramanlinien.

Von **D. P. Ray-Chaudhuri.**

(Eingegangen am 10. Januar 1932.)

In der angegebenen Arbeit[1]) wird fälschlich angegeben, daß die Ramanlinie 4617 des Benzols demselben Verteilungsgesetz folge, wie die beiden anderen Linien 4215 und 4555 Å. Die Intensität des Lichtes, das gegen den einfallenden Strahl unter einem Winkel Θ gestreut wird, beträgt

$$I = J\left\{\left(1 + \frac{\varrho}{2-\varrho}\right)(1 + \cos^2\Theta) + \frac{2\varrho}{2-\varrho}\sin^2\Theta\right\},$$

wo ϱ den Depolarisationsfaktor für senkrechte Beobachtung und J die Intensität längs der Richtung bedeuten, die senkrecht auf der Ebene des einfallenden und gestreuten Strahles liegt. Die Linie 4617 hat zwei Komponenten, die mit dem benutzten Instrument nicht aufgelöst wurden. Von den beiden ist für die schwächere $\varrho = 1$. Eine solche Linie zeigt keine Winkelabhängigkeit der Intensität. Die Intensitätsverteilung der betrachteten Linie ist durch die obige Formel mit $\varrho = 0{,}4$ gegeben, wenn man den ungleichen Verlust durch Reflexion des einfallenden Lichtes für die beiden Komponenten berücksichtigt. Dieser Wert liegt etwas höher als der von Bhagabantam[2]) gefundene, der $\varrho = 0{,}35$ erhielt. Bei seinen Polarisationsmessungen verhielten sich die Belichtungszeiten für die π- und σ-Komponente wie 5 : 3. In diesem Falle muß man die Schwarzschildsche Korrektion anbringen, die näher bei 0,9 als bei 1,0 liegt. Bhagabantam gibt nicht an, ob diese Korrektion angebracht wurde. Sollte das nicht der Fall sein, so würde das eine Annäherung unserer Werte bedeuten.

---

[1]) D. P. Ray-Chaudhuri, ZS. f. Phys. **72**, 242, 1931.
[2]) S. Bhagabantam, Ind. Journ. Phys. **5**, 603, 1930.

Umladender und ionisierender Querschnitt von Argon gegenüber Argon$^+$.

Von **Franz Wolf** in Danzig.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1932.)

Methodik und Apparatur zur Messung dieser Querschnitte werden entwickelt und die Freiheit der Ergebnisse von Störungen nachgewiesen. Der Umladungsquerschnitt zeigt als Funktion der Geschwindigkeit ein Maximum und ein Minimum, außerdem scheint ein Einsatzpotential für ihn zu bestehen. Ionisation tritt erst bei größeren Strahlgeschwindigkeiten und da in viel geringerem Maße auf als Umladung. Im übrigen vgl. Zusammenfassung.

Nach den Untersuchungen von H. Kallmann und B. Rosen[1]) findet Umladung zwischen Ionen und neutralen Gasmolekülen um so häufiger statt, je weniger die Ionisierungs- und Neutralisationsenergie beider Teile sich voneinander unterscheiden. Am stärksten laden demnach Ionen und Moleküle desselben Gases um, und es ist zu erwarten, daß in diesem Falle die Umladung einen wesentlichen Teil des gesamten Wirkungsquerschnitts ausmacht. Im Anschluß an meine Untersuchung des Wirkungsquerschnitts von Argon gegenüber Argon$^+$[2]) habe ich daher die Umladung und gleichzeitig auch die Ionisation gemessen, die in neutralem Argongas auftritt, wenn einfach positive Argonionen es durchsetzen. Es handelt sich dabei vor allem um Erfassung der Abhängigkeit des umladenen bzw. des ionisierenden Querschnitts von der Ionengeschwindigkeit im Gebiet von etwa 20 bis nahezu 1000 Volt, während die Versuche von Kallmann und Rosen sich nur auf den Vergleich verschiedener Gase ohne systematische Veränderung der Ionengeschwindigkeit beziehen. Die für die vorhergehenden Wirkungsquerschnittsmessungen benutzte Apparatur konnte zum Teil wieder verwendet werden. Doch gelang es, die Anordnung in verschiedener Beziehung so zu verbessern, daß, im Gegensatz zu den mehr qualitativen Wirkungsquerschnittsmessungen, die im folgenden mitgeteilten Ergebnisse wohl Anspruch auf quantitative Bedeutung erheben dürfen.

Während der Durchführung meiner Messungen erschien eine ähnliche Untersuchung von F. Goldmann[3]) mit Protonen, die durch verschiedene Gase geschickt wurden. Die Erwartungen nach dem Prinzip von Kallmann und Rosen wurden zum Teil erfüllt, doch stehen teilweise die Ergebnisse

---

[1]) H. Kallmann u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **61**, 61, 1930; **64**, 806, 1931 u. a.
[2]) F. Wolf, ebenda **72**, 42, 1931; Phys. ZS. **32**, 897, 1931.
[3]) F. Goldmann, Ann. d. Phys. **10**, 460, 1931.

auch im Widerspruch zu ihnen. Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, daß das Prinzip von Kallmann und Rosen nur für kleinere Geschwindigkeiten zu gelten scheint als die, bis zu denen Goldmann vordrang. Vor allem aber darf man das Proton überhaupt nicht als Ion im gewöhnlichen Sinne auffassen, sondern muß für es wohl andere, von den gewöhnlichen Fällen abweichende Gesetze erwarten. Über Umladung von langsamen Ionen im eigentlichen Sinne, also von ionisierten Atomen mit noch vorhandenen Elektronenschalen, scheinen bisher keine systematischen Untersuchungen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit vorzuliegen, wenn man noch von einer mehr qualitativen Einzelangabe von F. M. Penning und C. F. Veenemans[1]) absieht. Die im folgenden mitgeteilte Untersuchung möchte daher — ganz unabhängig von jedem Zusammenhang mit irgendweichen Theorien — vor allem einen neuen Beitrag zu unserer allgemeinen experimentellen Erfahrung liefern. Literaturangaben über frühere, verwandte Untersuchungen finden sich in den genannten Arbeiten von Kallmann und Rosen, von Goldmann, sowie von Penning und Veenemans. Die Ionisation durch Ionen ist schon in mehreren Fällen untersucht worden, vor allem durch O. Beeck[2]), sowie durch R. M. Sutton und I. E. Mouzon und andere[3]). Hinweise auf ältere Arbeiten sind in diesen Untersuchungen zu finden. Auf die Ergebnisse von Goldmann, Beeck usw. werden wir, soweit sie hier von Bedeutung sind, bei der Besprechung der vorliegenden Meßresultate zurückkommen.

I. Meßprinzip.

Gegeben sei ein Ionenstrahl der Intensität I_0, d. h. ein Strahl, der in fester Zeit jeweils mit I_0 Ionen eine bestimmte Fläche senkrecht durchsetzt. Geht ein solcher Strahl durch ein Gas vom Druck p, so erzeugt er in dieser festen Zeit auf einer Wegstrecke der Länge l durch Zusammenstöße mit den Gasmolekülen eine bestimmte Anzahl langsamer positiver Ionen, die mit I^+ bezeichnet werde. Man kann I^+ messen, indem man diese langsamen Ionen durch ein kleines Feld auf einen Auffänger zieht. Dann ist

$$N^+ = \frac{1}{pl}\,\frac{I^+}{I_0} \tag{1}$$

die Anzahl langsamer positiver Ionen, die ein Primärion auf dem Wege 1 cm im Gas von 1 mm Druck (Drucke auf 0° C reduziert) erzeugen würde.

[1]) F. M. Penning u. C. F. Veenemans, ZS. f. Phys. **62**, 746, 1930.
[2]) O. Beeck, Ann. d. Phys. **6**, 1001, 1930.
[3]) R. M. Sutton u. I. E. Mouzon, Phys. Rev. **37**, 379, 1930; O. Beeck u. J. E. Mouzon, Phys. Rev. **38**, 5, 1931; Ann. d. Phys. **11**, 737, 858, 1931.

Nun können aber durch zwei Vorgänge langsame Ionen entstehen. Entweder reißt das Primärion ein Elektron des gestoßenen Gasmoleküls an sich, um sich zu neutralisieren, dann handelt es sich um eine Umladung. Oder aber ein Elektron des getroffenen Moleküls wird beim Stoß gänzlich frei, dann hat man den Fall einer Ionisation. Man kann in gleicher Weise wie I^+ auch I^-, die Anzahl der frei werdenden Elektronen auf besonderem Auffänger messen. Dann gibt

$$N^- = \frac{1}{p\,l}\,\frac{I^-}{I_0} \tag{2}$$

die Anzahl langsamer Elektronen, die ein Primärion auf dem Wege 1 cm im Gas von 1 mm Druck erzeugen würde, und es ist

$$N^- = N_I \tag{3}$$

gleich der Zahl der unter diesen Bedingungen stattfindenden Ionisationen. Hat man N^+ und N^- bestimmt, so kann man sofort auch N_U, d. h. die Zahl der unter diesen Bedingungen stattfindenden Umladungen angeben durch

$$N_U = N^+ - N^- = N^+ - N_I. \tag{4}$$

In die Intensitätsverhältnisse darf man für die Partikelanzahlen I einfach die diesen proportionalen, leicht meßbaren Aufladungen einsetzen.

Goldmann führt nun in der erwähnten Arbeit den *umladenden* und den *ionisierenden Querschnitt* Q_U bzw. Q_I ein durch die Beziehungen

$$\frac{I^+}{I_0} = p\,l\,(Q_U + Q_I), \tag{5}$$

$$\frac{I^-}{I_0} = p\,l\,Q_I. \tag{6}$$

Wir fügen zur bequemeren Ausdrucksweise noch

$$Q^+ = Q_U + Q_I, \tag{7}$$

den ionenerzeugenden Querschnitt hinzu, so daß auch

$$\frac{I^+}{I_0} = p\,l\,Q^+. \tag{8}$$

Zu definieren ist jeder der genannten Querschnitte analog dem Wirkungsquerschnitt durch ein Exponentialgesetz, also z. B. der elektronenerzeugende durch

$$I = I_0\,e^{-p\,l\,Q_I}. \tag{9}$$

Das heißt, die Anfangsintensität I_0 eines Strahls sinkt allein infolge von ionisierenden Stößen am Ende der Strecke l nach obigem Gesetz auf I ab,

und Q_I hat die Bedeutung des ionisierenden Querschnitts in cm^2/cm^3 bei 1 mm Druck. Es wird

$$Q_I = -\frac{1}{p\,l} \ln \frac{I}{I_0}. \tag{10}$$

Dabei läßt sich I, die *nur* durch Ionisationsvorgänge auf der Strecke l geschwächte Intensität, experimentell leicht erfassen. Denn die früher betrachtete Intensität I^- ist gerade gleich der dem Strahl durch ionisierende Stöße verlorengehenden Intensität, also wird

$$I = I_0 - I^- \tag{11}$$

und

$$Q_I = -\frac{1}{p\,l} \ln \left(1 - \frac{I^-}{I_0}\right). \tag{12}$$

Vorteilhafter bedient man sich jedoch für Q_I einer Näherung. Entwickelt man in (9) die Exponentialfunktion in eine Reihe, so daß

$$\frac{I}{I_0} = 1 - p\,l\,Q_I + \frac{1}{2}(p\,l\,Q_I)^2 - \cdots, \tag{13}$$

so kann man ohne Schaden hinter dem linearen Glied abbrechen, solange etwa

$$p\,l\,Q_I \leqq \tfrac{2}{10}. \tag{14}$$

Denn dann beträgt der ganze Reihenrest rund nur noch $^2/_{100}$ und bleibt kleiner als die üblichen Meßungenauigkeiten. Führt man unter dieser Vernachlässigung in (13) den meßbaren Wert I^- nach (11) ein, so entsteht gerade die Goldmannsche Beziehung (6) für den ionisierenden Querschnitt. Da sich die ganzen bisherigen Betrachtungen auch auf den Querschnitt Q^+ sinngemäß übertragen lassen, folgt auch die Gleichung (8) und mittels (7) auch die Goldmannsche Beziehung (5). Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß diese Gleichungen *Näherungen* darstellen, die nur berechtigt sind, solange für den jeweiligen Querschnitt die Forderung (14) einigermaßen erfüllt ist. Tatsächlich liegen bei Goldmann sowohl wie in der vorliegenden Arbeit die Verhältnisse günstig genug, daß die Näherungsrechnung unbedenklich erscheint. In diesem Falle ergibt sich durch Vergleich der Beziehungen (5), (6), (7) und (8) mit (1), (2), (3) und (4), daß die jeweiligen Querschnitte Q einfach identisch sind mit den früher betrachteten spezifischen Anzahlen N.

Experimentell geht man bekanntlich sicherer, wenn man statt nur eines Intensitätsverhältnisses zwei oder mehr solche bei verschiedenen Gas-

drucken mißt, die dann auf einer Geraden über p liegen müssen. In diesem Falle berechnet man Q mittels der Neigungskonstanten:

$$Q^+ = \frac{1}{(p_1 - p_2)\, l} \left[\left(\frac{I^+}{I_0}\right)_{p_1} - \left(\frac{I^+}{I_0}\right)_{p_2} \right], \tag{15}$$

$$Q^- = Q_I = \frac{1}{(p_1 - p_2)\, l} \left[\left(\frac{I^-}{I_0}\right)_{p_1} - \left(\frac{I^-}{I_0}\right)_{p_2} \right]. \tag{16}$$

Anmerkung: Die Näherungsrechnung, auf die Berechnung von Wirkungsquerschnitten Q selbst übertragen, ergäbe einfach

$$Q = \frac{1}{pl} \left(1 - \frac{I}{I_0}\right)$$

bzw.

$$Q = -\frac{1}{(p_1 - p_2)\, l} \left[\left(\frac{I}{I_0}\right)_{p_1} - \left(\frac{I}{I_0}\right)_{p_2} \right].$$

II. Versuchsanordnung.

Man benötigt nach dem Vorigen einen Ionenstrahl bestimmter, möglichst homogener Geschwindigkeit, eine Vorrichtung zur Messung seiner Gesamtintensität I, sowie eine besondere Sonde, die die im Gasraum durch Stoß erzeugten, langsam bewegten Ladungen herauszuziehen und zu messen gestattet.

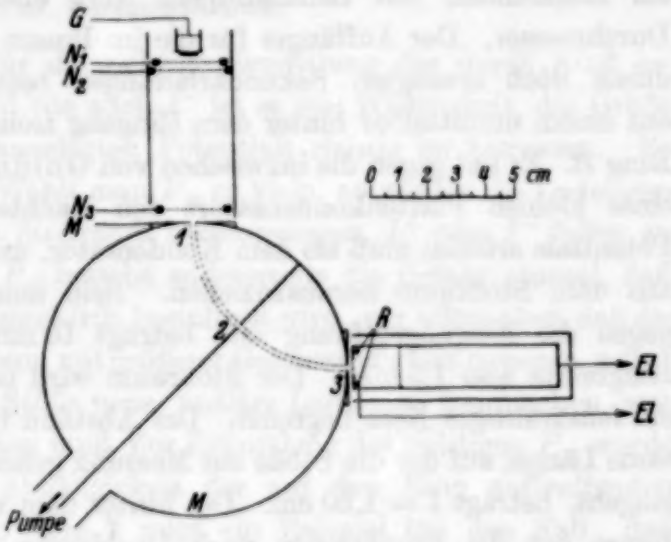


Fig. 1.

Figur 1 gibt die Versuchsanordnung schematisch wieder. Zur *Erzeugung* und *Homogenisierung* des Strahls ließen sich die betreffenden Teile der früheren Wirkungs-Querschnittsapparatur übernehmen. Es wurde jedoch einerseits durch eine verstärkte Elektronenquelle für größere Ionenintensität gesorgt, andererseits mit möglichst niedrigen Gasdrucken im Erzeugungsraum wie im Meßraum auszukommen versucht. Dadurch ließen sich die unerwünschten Stöße im Magnetfeldraum, durch den das Gas zur Pumpe abströmt, verringern, was sehr zur besseren Homogenisierung der in den Meß-

raum eintretenden Strahlgeschwindigkeit beitrug. Möglichst kleine Geschwindigkeitsverteilungsbreite von vorn herein ist hier wichtig, da man an ihr im vorliegenden Falle durch Anlegen von Gegenfeldern wie bei der Wirkungsquerschnittsmessung nichts mehr verbessern darf. Während es dort nichts schadet, die Ionen nach ihren Zusammenstößen noch abzubremsen und damit zu langsame überhaupt auszuscheiden, ehe man die nach den Stößen unbeeinflußte Ladung elektrometrisch mißt, muß man hier in Kauf nehmen, daß die Sekundärionen oder Elektronen, die man als Ergebnis der Zusammenstöße aus dem Gasraum herauszieht und mißt, durch Primärionen von nicht ganz homogener Geschwindigkeit erzeugt wurden. Der in der Wirkungsquerschnittsarbeit S. 47 erwähnte allmähliche Anfangsabfall der Gegenspannungskurven ließ sich jetzt bei kleineren Drucken verringern, ebenso wurde der Endabfall schmäler. Bei der größten der in vorliegender Arbeit verwandten mittleren Geschwindigkeiten von 980 Volt erstreckte er sich nur etwa über 50 Volt, also über wenig mehr als 5% der gesamten Geschwindigkeit. Die Geschwindigkeiten wurden in alter Weise aus Gegenspannungskurven bestimmt.

Den *Untersuchungsraum* (rechts in Fig. 1) bildet ein zylindrischer Käfig von 70 mm Länge und 15 mm Weite, den Eingang für die Strahlen ein kreisrundes, mit feindrähtigem Netz überzogenes Loch von 6 mm Durchmesser. Der Auffänger für die im Innern dieses Käfigs im Argongas durch Stoß erzeugten Sekundärladungen besteht wie bei Beeck u. a. aus einem unmittelbar hinter dem Eingang isoliert angebrachten einfachen Ring R. Er hat gegen die inzwischen von Goldmann angewandte Methode eines kleinen Plattenkondensators den Nachteil, daß man ihm größere Potentiale erteilen muß als dem Kondensator, um die sekundären Ladungen aus dem Stoßraum herauszuziehen. Sein innerer Durchmesser ist groß gegen die Eingangsöffnung und beträgt 10 mm, der äußere 13 mm, die Ringbreite also 1,5 mm. Der Stoßraum wird nach hinten ebenfalls durch ein feindrähtiges Netz begrenzt. Der Abstand beider Netze, also die wirksame Länge, auf der die Stöße zur Messung gelangen, die in die Berechnung eingeht, beträgt $l = 1{,}60$ cm. Der hinter dem zweiten Netz anschließende Raum hat die Primärionen nach Durchgang durch den Stoßraum aufzunehmen und unschädlich zu machen. Um Störungen verschiedenster Art zu vermeiden, wurden alle Teile der Meßanordnung in einer mit Benzoldampf beschickten Leuchtgasflamme so dicht als möglich berußt. Hierdurch ließen sich in der Tat Ionenreflexion sowie Auslösung von Sekundärelektronen an allen festen Teilen hinreichend unterbinden, wie später sich noch im einzelnen zeigen wird (IV).

Der ganze Untersuchungsraum sowie der isolierte Ring R konnten wahlweise mit dem Comptonelektrometer verbunden werden, dessen Empfindlichkeit bei den verschiedenen Messungen zwischen 5000 und 11000 Skt./Volt lag. Zur Messung der nach den früheren Erörterungen erforderlichen Strahlanfangsintensität I_0 werden ähnlich wie bei Goldmann Gesamtauffänger und Ring gemeinsam an das Elektrometer gelegt. Man geht so sicherer als Beeck, der I_0 erst nach Wiederaustritt seines Strahls aus dem Stoßraum maß. Die Intensitäten I^+ und I^- werden erhalten, wenn man nur den Ring R mit dem Elektrometer verbindet und diesem ganzen System ein geeignetes negatives bzw. positives Potential gegenüber der Umgebung erteilt.

Als Gas wurde dasselbe Argon von der Linde-A.-G. verwandt wie in der früheren Arbeit. Sein Druck im Untersuchungsraum konnte wieder in weiten Grenzen variiert werden. Durch bedeutend verbesserte Schutzmaßnahmen ließ sich diesmal Freiheit des Meßraumes von Fettdämpfen in viel weitergehendem Maße als früher erreichen, was im folgenden aus den Messungen selbst belegt wird (III, A).

III. Messung der langsamen positiven Ionen.

A. Zur Versuchstechnik.

Das Ringpotential. Für die richtige Ermittlung der durch Stoß erzeugten Sekundärmengen I^+ wie auch I^- ist es von Wichtigkeit, die Größe des an den Auffangering angelegten Potentials richtig zu bemessen. Es werde mit P_R bezeichnet. Wählt man P_R zu klein, so werden die Ladungen nur unvollständig aus dem Stoßraum herausgezogen, I^+ oder I^- fallen zu klein aus. Bei zu großem P_R besteht andererseits die Gefahr einmal, daß die Primärgeschwindigkeit merklich beeinflußt wird, vor allem aber, daß die Sekundärteilchen, die sich dann mit größerer Geschwindigkeit bewegen, selbst wieder aus dem Gas durch Stöße neue, tertiäre Ladungen frei machen, was die Messung ebenfalls fälschen muß. Zur Ermittlung des richtigen P_R wurde gewöhnlich zunächst die Abhängigkeit der auf den Ring auftreffenden Ladung von P_R gemessen. Fig. 2 zeigt ein Beispiel für den Fall, daß langsame positive Ionen aufgefangen werden. Die primäre Ionengeschwindigkeit beträgt 700 Volt, der Gasdruck 20 Zehntausendtel mm[1]). Hat der Ring das Potential Null, so erfährt er schon eine kleine Aufladung, einige Ionen diffundieren auf ihn. Mit wachsendem P_R stellt sich dann rasch Sättigung ein, bei etwa 18 Volt ist sie hier erreicht. Jedoch zeigt

[1]) Zehntausendtel mm Hg im folgenden kurz = Z. T.

das Beispiel keine Anzeichen für das Auftreten tertiärer Ladungen, obwohl die größten P_R hierfür ausreichen müßten.

Um den Einfluß der Tertiärerzeugung zu beherrschen, unterscheiden wir zwei Fälle. Die Überlegungen gelten in gleicher Weise für beide Richtungen des durch P_R erzeugten Feldes.

1. Ein Sekundärion kommt zum Stoß. Erneute Umladung ist hierbei unschädlich, weil sie die Ionenzahl nicht ändert. Erzeugung von freien Elektronen kommt aber nach den Ergebnissen dieser Arbeit erst bei viel größeren Geschwindigkeiten vor, als sie die Sekundärionen durch P_R je erreichen. Der Fall ist also unschädlich.

2. Ein Sekundärelektron kommt zum Stoß. Hierbei kann ein freies Tertiärion nebst freiem Tertiärelektron, also ein Ionisationsprozeß auftreten, wenn man P_R größer als die Ionisationsspannung des Argons, d. h.

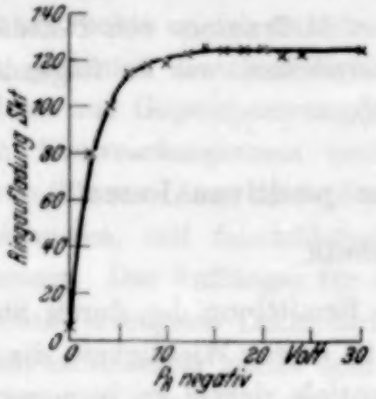


Fig. 2.

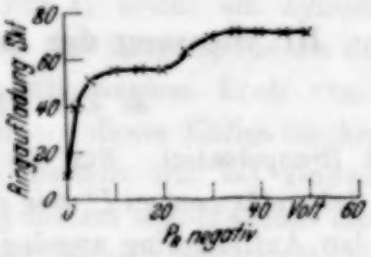


Fig. 3.

größer als 15,7 Volt[1]) wählt. Tatsächlich wurde in einzelnen Fällen, um sicher volle Sättigung zu erreichen, mit P_R über 15,7 Volt hinausgegangen, maximal bis zu 25 Volt. Man hat jedoch, um zu zeigen, daß dies unbedenklich ist, auch noch die Wahrscheinlichkeit eines Ionisationsprozesses abzuwägen. Einmal zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, daß die Ausbeute an Ionisationsstößen auch bei großen Geschwindigkeiten der Primärionen sehr klein ist, daß also überhaupt sehr wenig Elektronen auftreten. Dann ist zu beachten, daß die Ionisationswahrscheinlichkeit bei Elektronengeschwindigkeiten wenig über dem Ionisationspotential nur relativ kleine Werte hat[2]). Am wichtigsten aber ist, daß in dieser Arbeit die Gasdrucke bei den Querschnittsmessungen stets so klein gehalten wurden, daß Zu-

[1]) Nach Landolt-Börnstein, II. Erg.-Bd., S. 567; genau 15,68 Volt.

[2]) Sie erreicht nach P. T. Smith, Phys. Rev. **36**, 1293, 1930, erst bei 88 Volt ihr Maximum.

sammenstöße zwischen Elektronen und Argonatomen überhaupt sehr unwahrscheinlich wurden. Mittels der bekannten Kurven für den Wirkungsquerschnitt von Argon gegenüber langsamen Elektronen[1]) berechnet sich für die freie Weglänge der Elektronen im allerungünstigsten Falle 5,7 cm, während die zur Verfügung stehende Gesamtlänge des Stoßraumes nur 1,6 cm beträgt! Es ist also bei kleinen Drucken gänzlich unbedenklich, mit P_R auch bis zu 25 Volt hinaufzugehen.

Hiernach ist klar, daß die Sättigungskurve von Fig. 2 kein Auftreten von Tertiärladungen anzeigen kann, obwohl bei der Ionengeschwindigkeit von 700 Volt auch Ionisationen, also Elektronen vorkommen[2]). Anders wird dies in Fig. 3. Wieder ist die Primärionengeschwindigkeit 700 Volt, der Gasdruck jedoch 53 Z. T. Jetzt erzeugen die Elektronen wirklich tertiäre Ladungspaare in wachsendem Maße, je größer P_R wird, und die aufgefangenen Tertiärionen lassen die Kurve weiter ansteigen, nachdem schon vorher Sättigung für die Sekundärionen eingetreten war. Daß der neue Anstieg nicht bei 15,7 Volt einsetzt, ist verständlich, da ja in den seltensten Fällen die Elektronengeschwindigkeit den Wert von P_R völlig erreichen wird.

Zusammenfassend sei gesagt, daß bei jeder Wirkungsquerschnittsmessung P_R immer so gewählt wurde, daß einerseits Gewähr für Sättigung, andererseits aber Sicherheit bestand, daß keine Fälschungen durch Elektronen vorkamen. P_R schwankte zwischen 25 Volt bei größeren und 13 Volt bei den kleinsten Primärstrahlgeschwindigkeiten. Soweit mußte mit P_R heruntergegangen werden, um die langsamsten benutzten Primärstrahlen von nur 22 Volt nicht gar zu sehr zu beeinflussen.

Meßmethodik zur Bestimmung von Q^+. Zur Erhöhung der Sicherheit wurde stets bei einer ganzen Reihe verschiedener Drucke sowohl I^+ als I_0 in der unter II angegebenen Weise bestimmt. Die Quotienten I^+/I_0 müssen dann, aufgetragen über den zugehörigen Drucken p, auf einer Geraden liegen. Anfängliche Versuche zeigten, daß durchaus keine Gerade entsteht, wenn man mit Drucken bis zur Größenordnung von 100 Z. T. arbeitet. Dies wird nach dem vorigen Abschnitt teilweise durch die Erzeugung von Tertiärionen zu begründen sein. Zum Teil mögen auch die langsamen Sekundärionen bei größeren Drucken durch Zusammenstöße mit den Gasmolekülen einfach an die Wände gestreut werden, ehe sie den

---

[1]) Zum Beispiel E. Brüche, Ann. d. Phys. 84, 279, 1927.

[2]) Andererseits scheint sicher, daß alle Sekundärionen durch stoßende *Ionen*, nicht durch Neutralteilchen erzeugt sind, da zwei Stöße für ein Teilchen bei den kleinen Drucken sehr unwahrscheinlich sind.

Ring erreichen. Vor allem aber hat man nach Formel (13) hier überhaupt keine strenge Linearität mehr zu erwarten. Um solche Fälle zu vermeiden, wurde der Gasdruck nie größer als etwa 25 Z. T. gemacht, womit die freie Weglänge für Argon etwa den doppelten Wert der Länge des Stoßraumes annimmt und für Argon$^+$ wohl auch noch größer als die Stoßraumlänge bleibt. Unter dieser Einschränkung ergab sich befriedigende Linearität zwischen I^+/I_0 und p. Das Beispiel der Fig. 4 bezieht sich auf die Strahlgeschwindigkeit von 700 Volt. Man kann der durch die Meßpunkte gelegten Geraden die Neigungskonstante entnehmen und Q^+ nach der Formel (15) ausrechnen.

Wenn man die Gerade bis zur Ordinatenachse verfolgt, so geht sie fast genau durch den Nullpunkt, was darauf hinweist, daß nur äußerst geringe Fettdampfrückstände vorhanden sind und auch keine von festen Apparaturteilen reflektierte Ionen in bemerkenswerter Menge mitgemessen werden. Bei genauem Zusehen bemerkt man jedoch eine gewisse systematische Fehlerhaftigkeit der Messungen in Fig. 4. Die einzelnen Punkte liegen um so höher gegen die Gerade, zu je späterer Zeit sie gemessen wurden. Dies deutet darauf hin, daß doch im Laufe der ganzen Messungen der Fettdampfgehalt sich langsam geändert hat. Die ganze Gerade ist in Wirklichkeit allmählich — sich selbst parallel — etwas hinaufgerutscht. Sicherer, als Q^+ aus der Geradenneigung zu bestimmen, scheint daher doch der Weg, immer nur zwei zeitlich unmittelbar nacheinander gemessene Wertepaare I^+/I_0 und p bei möglichst verschiedenen p in die Formel (15) einzusetzen und sich so aus einer Meßreihe, wie der von Fig. 4, eine ganze Reihe von Q^+-Werten zu bestimmen, aus denen dann das Mittel zu nehmen ist. Auf diese Weise sind die Werte Q^+ des folgenden Abschnitts gewonnen.

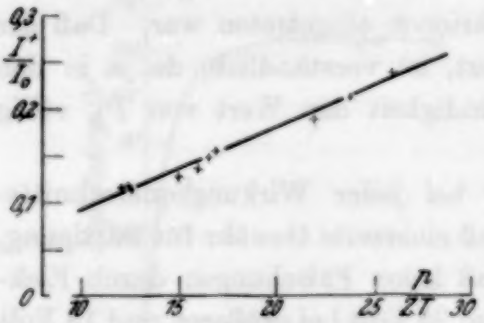


Fig. 4.

B. Ergebnisse.

Die gemessenen ionenerzeugenden Querschnitte Q^+ sind in Spalte 3 der folgenden Tabelle wiedergegeben. Sie stellen im Sinne des Vorigen Mittelwerte aus mehreren Einzelbestimmungen dar. Die Anzahl der jeweils zugrunde gelegten Einzelmessungen findet sich in Spalte 4. Im ganzen wurden 70 Einzelmessungen von Q^+ ausgeführt. Die Spalten 1 und 2 ent-

halten die zugehörigen mittleren Strahlgeschwindigkeiten in Volt und $\sqrt{\text{Volt}}$. Zur Charakterisierung der Meßungenauigkeit sind in Spalte 5 die mittleren Fehler μ der Mittelwerte Q^+ ausgerechnet, die im allgemeinen

1	2	3	4	5
Mittlere Geschwindigkeit		Querschnitt	Anzahl	μ
Volt	$\sqrt{\text{Volt}}$	Q^+ $\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}$		$\pm$
22	4,7	35,5	5	3,7
37	6,1	81,7	1	—
56	7,5	64,1	6	3,8
110	10,5	59,7	6	3,1
166	12,9	56,6	8	8,8
300	17,3	54,1	7	4,7
425	20,6	45,3	6	7,1
475	21,8	48,6	5	5,2
538	23,2	50,7	6	5,4
702	26,5	56,4	8	2,9
835	28,9	59,1	6	3,4
930	30,5	60,4	6	4,3

erfreulich klein ausfallen. Nur für die zweite der benutzten Strahlgeschwindigkeiten von 37 Volt konnte μ nicht angegeben werden, da hier nur eine Messung gelang. Der Q^+-Wert 81,7 ist daher auch recht unsicher. Die Messung macht bei dieser wie bei der noch kleineren Geschwindigkeit von

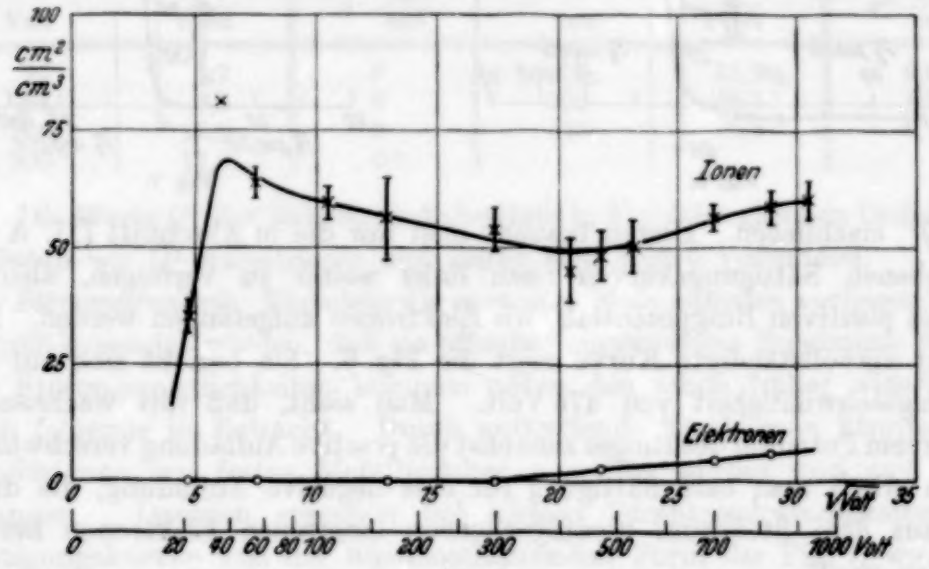


Fig. 5.

22 Volt sehr große Schwierigkeit wegen der äußerst geringen Strahlintensität. Es sei noch hervorgehoben, daß der auffallend kleine Wert 35,5 bei 22 Volt Strahlgeschwindigkeit nicht etwa infolge Beeinflussung des Primärstrahls durch das Ringpotential ($P_R = 13$ Volt) so weit herab-

gedrückt worden sein kann. Im Gegenteil müßten, falls P_R zu groß gegenüber der Strahlgeschwindigkeit wäre, noch Primärionen auf den Ring gezogen werden, wodurch Q^+ eher zu groß, nicht aber zu klein gemessen würde. Das Absinken von Q^+ muß hier reell sein.

In Fig. 5 ist der Querschnitt Q^+ in cm^2/cm^3 über der mittleren Strahlgeschwindigkeit in $\sqrt{\text{Volt}}$ aufgetragen. Der Unsicherheitsbereich wurde bei jedem Q^+-Wert entsprechend dem mittleren Fehler durch eine vertikale Strecke durch den Meßpunkt angedeutet. Die einzelnen Punkte lassen sich unter Berücksichtigung ihrer Genauigkeit zwanglos durch eine glatte Kurve verbinden, die ebenfalls in die Abbildung eingetragen wurde.

IV. Messung der Elektronen.

Zur Versuchstechnik. Die zur Verfügung stehenden Elektronenmengen sind, wie schon bemerkt, außerordentlich klein und erweisen sich als zu gering, als daß man auch $Q^- = Q_I$ nach Formel (16) durch Aufnahme von Druckgeraden wie Q^+ bestimmen könnte. Es läßt sich jedoch indirekt durch Vergleich von I^- mit I^+ bei festgehaltenen Stoßbedingungen Q^-

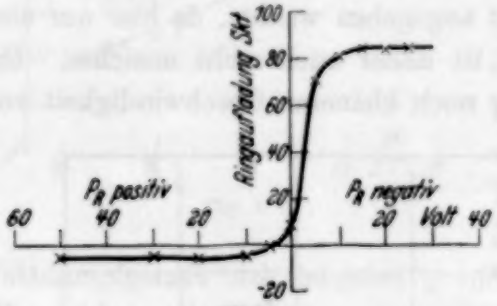


Fig. 6.

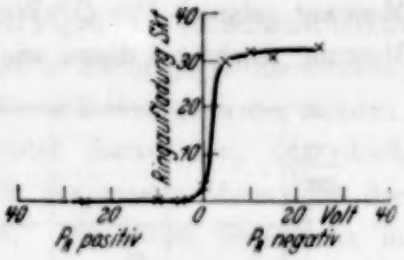


Fig. 7.

aus Q^+ erschließen. Hierzu braucht man nur die in Abschnitt III, A besprochenen Sättigungskurven nach links weiter zu verfolgen, also ins Gebiet positiven Ringpotentials, wo Elektronen aufgefangen werden. Eine derart vervollständigte Kurve zeigt die Fig. 6. Sie bezieht sich auf eine Strahlgeschwindigkeit von 475 Volt. Man sieht, daß mit wachsendem positivem Potential des Ringes zunächst die positive Aufladung verschwindet. Dann erhält man bald Sättigung für eine negative Aufladung, die durch die aus dem Stoßraum herausgezogenen langsamen Elektronen hervorgerufen wird.

Aus den Formeln (6) und (8) ergibt sich nun, daß für konstantgehaltene Werte der Strahlintensität I_0, des Druckes p und der Länge l die einfache Proportion gelten muß:

$$\frac{Q^-}{Q^+} = \frac{I^-}{I^+}.$$

Innerhalb der Kurve von Fig. 6 ist die Konstanz von I_0, p und l gewährleistet. Für das Verhältnis der Intensitäten von Elektronen und Ionen findet man aus der Abbildung $I^-/I^+ = {}^5/_{85}$. Mit dem hierhergehörenden Wert $Q^+ = 48{,}6$ der Tabelle des vorigen Abschnitts ergibt sich demnach $Q^- = 2{,}86$ als ionisierender Querschnitt bei der Strahlgeschwindigkeit 475 Volt. Wenn diese Methode auch weniger sicher ist als die der Berechnung aus der Druckabhängigkeit, so bietet sie doch in diesem Falle kleinster Intensitäten ein Mittel zur Gewinnung annähernd richtiger Werte.

Ergebnisse. Auf dem eben beschriebenen Wege wurde auch Q^- für eine Reihe verschiedener Primärgeschwindigkeiten bestimmt. Die Werte sind in der folgenden Tabelle hinter der zugehörigen Strahlgeschwindigkeit eingetragen. Bei kleinen Geschwindigkeiten zeigte sich absolut keine negative Ringaufladung, auch wenn größeres positives Ringpotential angelegt wurde. Man vergleiche etwa Fig. 7, die sich auf eine Strahlgeschwindigkeit von 56 Volt bezieht. Demnach scheint in diesem Gebiet auch Q^- sicher Null zu sein. Fraglich ist die Sache bei 300 Volt Strahlgeschwindigkeit. Hier könnte möglicherweise auch schon eine Spur einer Aufladung vorhanden gewesen sein. Sicher ist dagegen das Auftreten negativer Ladungen bei den noch folgenden drei größeren Geschwindigkeiten.

Mittlere Geschwindigkeit		Querschnitt	Mittlere Geschwindigkeit		Querschnitt
Volt	$\sqrt{\text{Volt}}$	$Q^- \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}$	Volt	$\sqrt{\text{Volt}}$	$Q^- \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}$
22	4,7	0	475	21,8	2,9
56	7,5	0	702	26,5	4,5
166	12,9	0	835	28,9	5,9
300	17,3	0?			

Die Werte Q^- der Tabelle sind ebenfalls in Fig. 5 im gleichen Ordinatenmaßstab wie Q^+ aufgetragen und durch eine Kurve verbunden.

Störungsfreiheit. Nachdem die gesamten Meßmethoden vorliegen, kann endgültig gezeigt werden, daß sie offenbar einwandfreie Ergebnisse liefern. Als Störungsmöglichkeiten kommen neben den schon früher widerlegten noch folgende in Betracht. Durch auftreffende Strahlionen könnten Sekundärionen aus festen Metallteilchen ausgelöst werden und zum Ring gelangen. Dagegen sprechen bei kleinen Strahlgeschwindigkeiten die Sättigungskurven von der übereinstimmenden Form der Fig. 7, wo überhaupt keine Elektronen nachgewiesen werden konnten. Bei großen Strahlgeschwindigkeiten aber ließ sich zeigen, daß die jeweils gemessene Elektronenintensität I^- dem Gasdruck proportional ist und mit p gegen Null geht. Die aufgefangenen Elektronen können demnach nur aus dem Gas stammen.

Andererseits wäre denkbar, daß Primärionen selbst entweder direkt oder nach einer Reflexion zum Ring gelangen. Die Reflexion könnte dabei an festen Wänden oder an Gasmolekülen stattfinden. Es wurde schon bei Besprechung der Druckgeraden am Ende des Abschnitts III, A darauf hingewiesen, daß auch die Intensität der auf dem Ring aufgefangenen positiven Ionen I^+ mit verschwindendem Gasdruck praktisch Null wird, was nicht nur aus den Druckgeraden geschlossen, sondern unmittelbar auch soweit probiert wurde, als sich der Druck im Meßraum überhaupt verringern läßt (bis etwa 4 Z. T.). Aus dem Verschwinden von I^+ mit p geht aber hervor, daß weder direkte noch an festen Wänden reflektierte Strahlionen den Ring erreichen. Um auch das Fehlen von im Gas reflektierten Strahlionen bei I^+ nachzuweisen, muß man beachten, daß im allgemeinen nach jeder Reflexion noch ein großer Teil der Anfangsgeschwindigkeit erhalten bleibt[1]). Reflektierte Strahlionen könnten daher nicht durch die doch noch immer verhältnismäßig kleinen positiven Werte von P_R abgebremst werden, sondern der Ring müßte auch ohne Säkundärionen unabhängig von der Größe von P_R bei sonst gleichen Bedingungen stets eine gleiche, bestimmte positive Ladung erhalten. Nach der vorigen Tabelle erhielt nun der Ring bei kleinen Strahlgeschwindigkeiten und für positives P_R stets die Gesamtaufladung Null. Es ist nicht anzunehmen, daß in allen diesen Fällen verschiedener Strahlgeschwindigkeit jedesmal eine durch Ionisation des Gases etwa entstandene Elektronenmenge durch eine reflektierte Ionenmenge genau kompensiert wird. Vielmehr scheinen hier tatsächlich keine reflektierten Ionen, auch nicht aus dem Gas, auf den Ring zu gelangen. Bei größeren Geschwindigkeiten, wo diese Überlegung nicht mehr gilt, ist an sich die Wahrscheinlichkeit für eine solche Reflexion unter großen Winkeln noch geringer. Schließlich sei erwähnt, daß auch Goldmann für Protonen zeigen konnte, daß derartige Reflexionen nicht in nachweisbarer Menge auftreten.

V. Ergebnisse. Umladender und ionisierender Querschnitt.

Man hat jetzt alle Mittel beisammen, um auch den umladenden Querschnitt Q_U aus den Werten Q^+ und Q^- nach der Formel (7) herzuleiten. Man braucht hierzu nur in Fig. 5 von der Q^+-Kurve die Q^--Kurve abzuziehen. Dies ist in der Fig. 8 durchgeführt, ohne daß nochmals die Meßpunkte

[1]) Vgl. hierzu auch die Erfahrung von F. M. Penning u. C. F. Veenemans, ZS. f. Phys. 62, 754, 1930.

eingetragen wurden. Gleichzeitig ist hier auch die Kurve für den ionisierenden Querschnitt Q_I eingezeichnet, der ja mit Q^- identisch ist.

Als erstes wichtiges Ergebnis ist hervorzuheben, daß im Gegensatz zu den Goldmannschen Erfahrungen mit Protonen, bei Argon durch Ionenstoß sowohl Umladungen als auch Ionisationen auftreten. Es ist Argon somit der erste Fall, bei dem beide Erscheinungen gleichzeitig gemessen wurden.

Der Umladungsquerschnitt. Die Kurve des Umladungsquerschnitts in Abhängigkeit von der Strahlgeschwindigkeit steigt mit wachsender Ionengeschwindigkeit zunächst steil an. Bei etwa 40 Volt (6,8 $\sqrt{\text{Volt}}$) über-

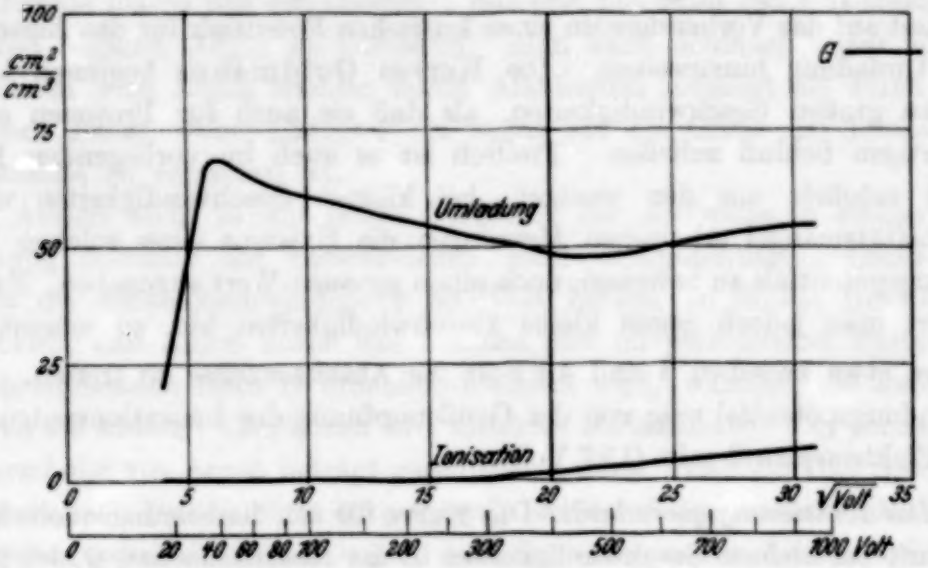


Fig. 8.

schreitet sie ein ausgeprägtes Maximum, um dann wieder langsam abzusinken. In der Gegend von 460 Volt (21,5 $\sqrt{\text{Volt}}$) durchläuft sie ein flaches Minimum und steigt bei noch größeren Geschwindigkeiten wieder merklich an. Zahlenmäßig bewegt sich Q_U nach dem ersten steilen Anstieg etwa zwischen 50 und 70 cm^2/cm^3, ist also von erheblicher Größe, wenn auch ein wenig kleiner, als sich aus den Messungen von Kallmann und Rosen schließen ließe, und merklich kleiner, als der mit einfachster geradliniger Anordnung erschlossene Einzelwert von Penning und Veenemans von etwa 120 cm^2/cm^3 bei 200 Volt. Zum Vergleich mit den Meßwerten sei auch der gaskinetische Querschnitt für den Fall angegeben, daß neutrale Argonatome gegeneinander stoßen. Er beträgt 91,4 cm^2/cm^3 [1]) und ist in

[1]) ZS. f. Phys. **72**, 52, 1931.

der Fig. 8 rechts mit G eingetragen. Ebenso macht der vorliegende Umladungsquerschnitt einen erheblichen Bruchteil des Wirkungsquerschnitts aus, den ich für Argon gegenüber $Argon^+$ festgestellt habe[1]). Ferner läßt sich aus den Ergebnissen von Goldmann durch Extrapolation auf das hier behandelte Geschwindigkeitsgebiet entnehmen, daß gegenüber Protonen das Argongas einen wesentlichen kleineren Umladungsquerschnitt zeigt als gegenüber seinen eigenen Ionen, nämlich etwa 10 bis 30 cm^2/cm^3 gegen 50 bis 70 cm^2/cm^3 in der vorliegenden Untersuchung. Alles dies kann als Bestätigung des Prinzips von Kallmann und Rosen gelten.

Der Verlauf von Q_U bei kleinen Geschwindigkeiten scheint mit Deutlichkeit auf das Vorhandensein eines kritischen Potentials für das Einsetzen der Umladung hinzuweisen. Die Kurven Goldmanns beginnen leider bei zu großen Geschwindigkeiten, als daß sie auch für Protonen einen derartigen Schluß zuließen. Freilich ist es auch im vorliegenden Falle nicht möglich, aus den wenigen, bei kleinen Geschwindigkeiten unter Intensitätsmangel erhaltenen Messungen die Existenz eines solchen Umladungspotentials zu beweisen, noch einen genauen Wert anzugeben. Extrapoliert man jedoch gegen kleine Geschwindigkeiten hin, so scheint die Kurve etwa zwischen 3 und $4\sqrt{\text{Volt}}$ die Abszissenachse zu treffen. Das Umladungspotential mag von der Größenordnung des Ionisationspotentials für Elektronenstoß sein (15,7 Volt).

Der Ionisierungsquerschnitt. Die Kurve für den Ionisierungsquerschnitt verläuft bei kleinen Geschwindigkeiten in der Abszissenachse, Q_I ist Null. Bei größeren Geschwindigkeiten findet ein allmählicher Anstieg bis zu etwa 6 cm^2/cm^3 statt, ohne daß in dem untersuchten Geschwindigkeitsgebiet ein Extremwert zu liegen scheint. Dieser Verlauf gleicht damit dem ersten Anstieg der Ausbeutekurven, die man für die Ionisation durch Elektronen kennt. Es ist jedoch bei den geringen, der Messung zur Verfügung stehenden Mengen nicht möglich, ein bestimmtes Ionisationspotential für den Ionenstoß anzugeben. Man kann nur sagen, daß die Ionisation etwa in der Gegend von 300 Volt ($17{,}3\sqrt{\text{Volt}}$) Strahlgeschwindigkeit beginnen mag. Jedenfalls scheint hiernach das Ionisationspotential viel

[1]) Einen zahlenmäßigen Vergleich mit diesen Wirkungsquerschnittsmessungen möchte ich einstweilen hinausschieben, da nach Diskussionen, die die Herren Kallmann und Kollath mir in Bad Elster in dankenswerter Weise gewährten, deren quantitative Richtigkeit noch nicht überzeugend nachgewiesen ist.

größer zu sein, als es nach verschiedenen theoretischen Ansätzen zu erwarten wäre[1]).

Ähnliche Kurven wurden auch in den schon erwähnten Arbeiten von Beeck usw. gefunden für den Fall, daß Edelgase durch Alkaliionen ionisiert werden. Die Genauigkeit dürfte bei diesen Messungen viel größer sein als hier, da beim Arbeiten mit Alkaliionen unvergleichlich viel größere Strahlintensitäten zur Verfügung stehen. Die für Argongas von Beeck usw. gefundenen Kurven unterscheiden sich von der hier vorliegenden vor allem durch das *Ionisationspotential*. Bei den Alkalien als Strahlionen liegt es weit unterhalb der oben für Argon$^+$ angegebenen kritischen Strahlgeschwindigkeit von 300 Volt, nämlich zwischen 95 und 180 Volt. Eine Ausnahme macht nur das Cäsium$^+$, das erst mit etwa 365 Volt Geschwindigkeit beginnt, Argon zu ionisieren. Man kann demnach sagen, im allgemeinen wird Argon leichter durch Alkaliionen ionisiert als durch seine eigenen Ionen, wobei „leichter" in bezug auf die Größe des Ionisationspotentials zu verstehen ist.

Anders steht es mit einem Vergleich der *Ausbeuten* in einiger Entfernung oberhalb der verschiedenen Ionisationspotentiale. Greift man etwa die Strahlgeschwindigkeit 500 Volt heraus, so finden Beeck und Sutton, daß Argon durch das Ion des ihm im periodischen System zunächststehenden Kaliums erheblich ionisiert wird, während die Ionisation durch die anderen Alkaliionen weit dahinter zurückbleibt. Der Ionisationsquerschnitt von Argon beträgt gegenüber Kalium$^+$ von 500 Volt Geschwindigkeit nach Beeck etwa 3,5 cm^2/cm^3, bleibt bei den anderen Alkaliionen dagegen unterhalb 1,4 cm^2/cm^3. Aus der vorliegenden Arbeit ergibt sich als Ionisierungsquerschnitt des Argons gegenüber dem eigenen Ion bei 500 Volt Geschwindigkeit etwa der Wert 3 cm^2/cm^3. Das Argonion zeigt also im Argongas eine ähnliche Ausbeute an Ionisationsstößen wie das benachbarte Kaliumion.

VI. Zusammenfassung.

Die Methodik wird entwickelt und die Apparatur beschrieben, die zur Bestimmung des Umladungsquerschnitts und des Ionisationsquerschnitts von Argon gegenüber einfach positiven Argonionen mit Geschwindigkeiten von etwa 20 bis nahezu 1000 Volt diente. Bei Beschreibung der ausgeführten Messungen wird gezeigt, daß die Ergebnisse frei von fehlerhaften Einflüssen sind.

[1]) J. Franck, ZS. f. Phys. **25**, 312, 1924; G. Joos u. H. Kulenkampff, Phys. ZS. **25**, 257, 1924; C. Eckart, Science **62**, 265, 1925.

Ergebnisse.

1. Argonionen erzeugen in Argongas durch Stoß sowohl positive als auch negative Ladungen. Die Abhängigkeit dieser Ladungsmengen von der Strahlgeschwindigkeit wird in Form von Tabellen und Kurven niedergelegt und daraus die Kurven für den Umladungsquerschnitt und für den Ionisationsquerschnitt abgeleitet.

2. Der Umladungsquerschnitt zeigt ein Maximum bei 40 Volt und ein Minimum bei 460 Volt Strahlgeschwindigkeit. Mit weiter wachsender Geschwindigkeit nimmt er langsam zu. Seine Werte bleiben im ganzen etwas kleiner als der gaskinetische Querschnitt für Stöße zwischen neutralen Argonatomen.

3. Wahrscheinlich besteht ein Einsatzpotential des Umladungsvorgangs, das von derselben Größenordnung wie das Ionisationspotential für Elektronenstoß sein mag.

4. Ionisierung des Argons durch $Argon^+$ tritt erst oberhalb etwa 300 Volt Strahlgeschwindigkeit auf. Ein genaues Einsatzpotential ist nicht angebbar. Der Ionisierungsquerschnitt wächst mit zunehmender Strahlgeschwindigkeit, ohne Extremwerte zu durchlaufen, langsam an und erreicht auch am Ende des untersuchten Intervalls kaum ein Zehntel des Umladungsquerschnitts.

5. Die erhaltenen Kurven werden mit verwandten Untersuchungen aus der Literatur verglichen.

Wieder danke ich aufs beste der Helmholtz-Gesellschaft für Unterstützung mit Apparaten sowie der Linde-A.-G. für Überlassung des nötigen Argons.

Danzig-Langfuhr, Physikal. Institut der Techn. Hochschule, Weihnachten 1931.

(Aus Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland.)

Über die chemische Natur der Oxydschichten, welche sich bei anodischer Polarisation auf den Metallen Aluminium, Zirkon, Titan und Tantal bilden.

Von **W. G. Burgers**[1]), **A. Claassen** und **J. Zernike.**

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1932.)

Aus einer kombinierten chemischen und röntgenographischen Untersuchung der Oxydhäutchen, welche sich bei anodischer Polarisation der Metalle Aluminium, Zirkon, Titan und Tantal bilden, werden folgende Ergebnisse über die chemische Natur dieser Häutchen abgeleitet:

Metall	*Oxydschicht*
Aluminium . . .	Bei Formierung in Borax-Borsäure-Lösungen nahezu reines Al_2O_3, Wassergehalt gering. Das Al_2O_3 findet sich in einer dem kubischen γ-Al_2O_3 verwandten Form vor. Auf einen möglichen Einfluß der Formierungsbedingungen auf die chemische und kristallographische Natur der Häutchen wird hingewiesen.
Zirkon	Monoklines ZrO_2 („Baddeleyit"-Modifikation).
Titan	Tetragonales TiO_2 („Anatas"-Modifikation).
Tantal	Ta_2O_5.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Resultate einer kombinierten chemischen und röntgenographischen Untersuchung von durch anodische Polarisation auf den Metallen Aluminium, Zirkon, Titan und Tantal hergestellten Oxydschichten berichtet. Arbeiten, welche sich mit demselben Thema beschäftigen, sind neuerdings von A. Güntherschulze und H. Betz[2]) und von H. Röhrig[3]) veröffentlicht worden. Die Ergebnisse dieser Forscher werden, insofern sie sich auf die obengenannten Metalle beziehen, bei der Besprechung der von uns erhaltenen Resultate in Betracht gezogen werden.

§ 1. Aluminium. Die anodische Oxydation des Aluminiums fand statt in wässerigen Lösungen, welche pro Liter 2 g Borax und etwa 100 g Borsäure

[1]) Röntgenographischer Teil.

[2]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Phys. **68**, 145, 1931; ZS. f. Elektrochem. **37**, 726, 1931.

[3]) H. Röhrig, ZS. f. Elektrochem. **37**, 721, 1931.

enthielten, bei einer Temperatur von ungefähr 100° C. Bei dieser Temperatur und Konzentration der Lösung betrug die Funkenspannung ungefähr 530 Volt[1]). Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde bis 500 Volt oxydiert und zwar so lange, bis der Reststrom nur einige mA pro μF (bei 100° gemessen) betrug. Das verwendete Aluminium lag als spiegelglatt gewalztes Blech von 50 μ Dicke und etwa 99,6% Reinheit vor. Vor der Oxydation wurde das Aluminium in KOH und H_2SO_4 gebeizt und gut mit heißem Wasser gewaschen. Nachdem die Oxydation beendet war, konnte die Oxydhaut an sich erhalten werden durch Lösen des Metalls in mäßig verdünnter Salzsäure oder Lauge[2]). Wenn die Lösung des Aluminiums nicht allzu rasch ausgeführt wird, bekommt man die Oxydhaut in Form großer zusammenhängender Schuppen, die nach sorgfältigem Auswaschen abtiltriert, getrocknet (bei rund 80°) und gewogen werden können. Es ergab sich so für das Gewicht der Oxydhaut bei 500 Volt aus mehreren Bestimmungen an Al-Blechen von ungefähr 150 cm² (also 300 cm² wirklicher Oberfläche) 16,8 mg auf 100 cm². Dieses Gewicht bleibt bei mehrstündigem Trocknen bei 120° C bis auf 1 bis 2% konstant. Andererseits wurden Al-Bleche *vor* der anodischen Oxydation gewogen und die Gewichtszunahme *nach* der Oxydation bestimmt. Wenn dafür Sorge getragen wird, daß das Aluminium unter Spannung in die Oxydationsflüssigkeit hineingetaucht wird, besteht keine Gefahr, daß Aluminium in Lösung geht. Die nachherige Analyse der Flüssigkeit zeigte dann auch, daß sich keine Spur Aluminium gelöst hatte. Für die Gewichtszunahme wurde gefunden 7,8 mg auf 100 cm² bei 500 Volt. Diese Gewichtszunahme besteht also aus Sauerstoff oder Sauerstoff + Wasser. Aus obigen Zahlen berechnet sich der Aluminiumgehalt der Oxydhaut zu $\frac{16{,}8 - 7{,}8}{16{,}8}\ 100\% = 53{,}6\%$. Vergleichen wir dies mit dem Al-Gehalt in Al_2O_3 (52,9%) und $Al_2O_3 . H_2O$ (45,0%), so kann geschlossen werden, daß die Oxydhaut des Aluminiums aus nahezu reinem Al_2O_3 besteht. Auch Güntherschulze und Betz[3]) sind aus dem Verhalten des in Borax-Borsäure-Lösung anodisch oxydierten Aluminiums beim Erhitzen zu dieser Schlußfolgerung gekommen. Ein gewisser Gehalt an Wasser ist jedoch wohl vorhanden. Denn ein direktes Glühen der bei 100° getrockneten Häutchen auf rund 1000° C[4]),

[1]) Über den Einfluß der Konzentration auf die Funkenspannung siehe A. Güntherschulze, Ann. d. Phys. **23**, 226, 1907.

[2]) Siehe A. Güntherschulze, Ann. d. Phys. **21**, 929, 1906.

[3]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Elektrochem., l. c.

[4]) Eine Röntgenaufnahme zeigte, daß zufolge dieser Glühung schon ein teilweiser Übergang in Korund stattgefunden hatte.

wodurch sich ihr Aussehen nicht geändert hatte, ergab eine Gewichtsabnahme von etwa 5% ($Al_2O_3 \cdot 1\,H_2O$ enthält schon 15% Wasser[1]).

Von Güntherschulze und Betz[2]) wurde bei 570 Volt die Gewichtszunahme gefunden zu etwa 6,7 mg/100 cm², was mit $\frac{500}{570} \times 6{,}7 = 5{,}9$ mg/100 cm² bei 500 Volt (in diesem Spannungsgebiet ist die Kapazität umgekehrt proportional, die Dicke der Oxydschicht also proportional zur Spannung) übereinstimmen würde. Diese Zahl ist viel kleiner als die von uns gefundene und vielleicht einer geringen Auflösung des Aluminiums in der Lösung zuzuschreiben.

Das spezifische Gewicht der Oxydhäutchen konnte mittels der Schwebungsmethode in $BaJ_2 + HgJ_2$-Lösungen und CH_2J_2 + Benzollösungen sehr gut bestimmt werden. Beide ergaben übereinstimmend 3,10 ± 0,05. Aus dem Gewicht von 16,8 mg/100 cm² und der Dichte von 3,1 folgt also für die Dicke der Oxydschicht bei 500 Volt 0,54 μ. Da die Kapazität zu 1,35 μF auf 100 cm² bei 500 Volt gemessen wurde, beträgt die Dielektrizitätskonstante also 8,2. Diese Zahl ist beträchtlich niedriger als die (± 12), welche erwartet werden müßte, falls das Häutchen aus α-Al_2O_3 (d. h. Korund) besteht[2]) [3]).

Durch Oxydation in Borsäurelösungen, welche statt 2 g etwa 30 g Borax enthalten, erhält man jedoch ungefähr 20% höhere Kapazitäten als in der verdünnten Lösung. Bei 400 Volt beträgt das Gewicht der Oxydschicht hier 16,7 mg/100 cm², während das spezifische Gewicht 3,3 beträgt. Die Dielektrizitätskonstante wird hier also etwa gleich 11. Die Röntgenaufnahmen dieser Häutchen zeigen jedoch dasselbe Diagramm wie das der Häutchen mit dem spezifischen Gewicht 3,1.

§ 2. Von einer Anzahl der auf oben beschriebene Weise präparierten Oxydhäutchen wurden Röntgenaufnahmen gemacht[4]).

---

[1]) Diese Schlußfolgerungen beziehen sich also auf die hier besprochenen *dünnen* Häutchen. Den *dicken*, in Oxalsäure formierten Häutchen, welche sich auch in anderen Eigenschaften von den dünnen Häutchen unterscheiden (vgl. Fußnote 3 und auch § 3), schreiben S. Setoh und A. Miyata (vgl. H. Röhrig, l. c.) die Formel $Al_2O_3 \cdot 1\,H_2O$ bei 120° C zu. Wie uns von Dr. J. A. M. van Liempt im hiesigen physikalisch-chemischen Laboratorium mitgeteilt wurde, ist letzteres auch der Fall bei in Kaliumbichromat-Schwefelsäure formierten Häutchen.

[2]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Elektrochem., l. c.

[3]) Der von H. Röhrig, ZS. f. Elektrochem. l. c. angegebene Wert 6 bis 8 bezieht sich offenbar auf *dicke*, in Oxalsäure formierte Häutchen.

[4]) Alle in dieser Arbeit beschriebenen Aufnahmen wurden mit Kupfer-$K\alpha$-Strahlung aus einer Philips-Metalix-Röhre mit eingeschmolzenen Nickel-

Abgesehen von geringen Unterschieden (siehe § 3) zeigen sie alle eine charakteristische Anzahl von Linien, wie Fig. 1a lehrt.

Alle diese Linien sind auch auf Aufnahmen der sogenannten *γ-Modifikation von* Al_2O_3 vorhanden, wie sie unter anderem beim Glühen von Ammoniumaluminiumalaun bei einer Temperatur unter 1200° C[1]) entsteht, oder von aus Aluminiumchlorid[2]) oder -sulphat[3]) mit Ammoniak gefälltem und danach getrocknetem Aluminiumoxydhydrat bei Temperaturen zwischen 600 und 900 bis 1000° C.

Die in Fig. 1b reproduzierte Aufnahme rührt von einem nach der erstgenannten Methode aus Aluminiumammoniumalaun (Glühtemperatur rund 1000° C) hergestellten Präparat her. Die Ausmessung dieser Aufnahme ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, können alle Linien aus einer kubisch-flachzentrierten Elementarzelle mit $a = 7{,}90$ Å abgeleitet werden[4]).

Ein Vergleich der beiden Aufnahmen Fig. 1a und 1b zeigt, daß die Interferenzlinien des Oxydhäutchens mit den Linien $\Sigma(h^2 + k^2 + l^2) = (12)$, (16), (32), (48), (64), (80) und (96) des γ-Al_2O_3-Diagramms übereinstimmen (in der Tabelle sind diese Linien durch □ gekennzeichnet). Überdies traten bei einigen Häutchen auch einige der übrigen γ-Al_2O_3-Linien schwach auf. Obenstehendes weist auf eine deutliche Verwandtschaft zwischen γ-Al_2O_3 und dem Oxyd hin, welches die wirksame Schicht bei anodisch polarisiertem Aluminium bildet. Diese Verwandtschaft war

---

fenstern hergestellt; die benutzten Debye-Scherrer-Kameras hatten einen Radius von 4,03 cm.

[1]) F. Rinne, N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. (A) **58**, 43, 1928.

[2]) W. C. Hansen u. L. T. Brownmiller, Sill. Journ. (5) **15**, 225, 1928.

[3]) W. Biltz, A. Lemke u. K. Meisel, ZS. f. anorg. Chem. **186**, 373, 1930.

[4]) Eine Strukturbestimmung des γ-Al_2O_3 aus den vorliegenden Daten wurde zurzeit nicht versucht. In einer ganz kürzlich erschienenen Arbeit von J. Thewlis (Phil. Mag. **12**, 1089, 1931) wird die Kristallstruktur des ferromagnetischen kubischen γ-Fe_2O_3 mitgeteilt, welche beschrieben werden kann als die Fe_3O_4-Struktur (d. h. Spinelltypus) mit vier eingehobenen Sauerstoffatomen. Eine ähnliche Möglichkeit hat früher schon F. Rinne (l. c.) für die γ-Al_2O_3-Struktur vermutet. Von F. Rinne wurde nämlich darauf hingewiesen, daß Spinell, $MgO \cdot Al_2O_3$ und synthetische „Spinelle" mit zunehmendem Al_2O_3-Gehalt sehr übereinstimmende Röntgendiagramme ergeben. Der ganzen Reihe $MgO \cdot Al_2O_3$ bis $MgO \cdot 5\,Al_2O_3$ liegt ein kubisches Gitter zugrunde, dessen Parameter von 8,02 Å bei $MgO \cdot Al_2O_3$ bis 7,92 Å für $MgO \cdot 5\,Al_2O_3$ variiert. Das γ-Al_2O_3 mit $a = 7{,}90$ Å fügt sich sehr gut in diese Reihe. Hätte jedoch γ-Al_2O_3 „Spinellstruktur", so müßten in dem Elementarkubus mit $a = 7{,}90$ Å *zwölf* Moleküle Al_2O_3 untergebracht werden, was für die Dichte zu dem Wert 4,1 führen würde, während diese nach Rinne und nach Biltz c. s. (l. c.) etwa 3,4 beträgt. Weitere Forschung ist also noch notwendig, um hierin Klarheit zu bringen.

Tabelle 1.
Ausmessung der γ-Al_2O_3-Aufnahme der Fig. 1b
[$\lambda\, Cu_{K_\alpha} = 1{,}539$ Å; $R_{Kamera} = 4{,}03$ cm].

l cm	ϑ	$10^3 \cdot \sin^2\vartheta$ gefunden	$10^3 \cdot \sin^2\vartheta$ berechnet für $a = 7{,}90$ Å	$\Sigma(h^2+k^2+l^2)$	Intensität	Bemerkungen
4,50	16° 0′	76	76	8	mittel	Die von Rinne, l. c. reproduzierte Aufnahme eines Präparates aus $AlNH_4$-Alaun stimmt anscheinend mit der unsrigen überein. Dies ist auch der Hauptsache nach der Fall mit den in der Arbeit von Biltz c. s., l. c. Fig. 2, schematisch angegebenen Aufnahmen von γ-Al_2O_3-Präparaten, welche aus Aluminium-Oxydhydrat hergestellt und auf 600° bis 900° geglüht sind. Beim Glühen auf 950° treten nach Biltz c. s. verschiedene andere Linien auf, welche teilweise mit den Linien des von Hansen und Brownmiller (l. c.) auf ähnliche Weise hergestellten Präparates übereinstimmen.
5,28	18 45′	104	105	11	mittel stark	
5,53	19 38	113	114	[12]	mittel	
6,46	22 56	152	152	[16]	stark	
7,1	25 10	181	180	19	sehr schwach	
~ 8,0	28 30	228	228	24	„ „	
8,57	30 25	257	256	27	mittel	
9,43	33 28	304	304	[32]	sehr stark	
~ 11,1	39 30	404	408	43?[1]	sehr schwach	
11,95	42 25	455	456	[48]	schwach	
~ 13,6	48 20	558	560	59?	sehr schwach	
14,4	51 7	606	607	[64]	schwach	
~ 16,2	57 30	711	712	75?	sehr schwach	
17,1	60 40	760	759	[80]	schwach	
~ 19,2	68 10	861	864	91?	sehr schwach	
20,5	72 50	913	911	[96]	mittel	

jedoch viel stärker nach einem Glühen der Häutchen bei rund 900° C während 2 Stunden ausgeprägt; eine Aufnahme (Fig. 1c) eines so geglühten Häutchens ist mit der des γ-Al_2O_3 (Fig. 1b) fast völlig identisch.

Daß das Aluminiumoxyd der wirksamen Schicht *nicht* in der Korundmodifikation vorliegt, kann (vgl. oben) auch aus den Kapazitäts- und optischen Messungen von Güntherschulze und Betz[2]) gefolgert werden.

§ 3. Es wurde schon bemerkt, daß die Aufnahmen der Häutchen, abgesehen von den bei *allen* anwesenden Linien mit $\Sigma(h^2+k^2+l^2) = (12)$, (16), (32), (48), (64), (80) und (96), bezüglich der Anwesenheit einiger anderen Linien in bestimmten Fällen geringe Unterschiede aufweisen, und zwar

[1]) Die mit einem Fragezeichen bezeichneten Linien erscheinen auf der Aufnahme als mehr oder weniger breite Bänder, was eine eindeutige Indizierung schwer möglich macht. Die Linien 19, 24, 43?, 59?, 75? und 91? sind in der Reproduktion, Fig. 1b, nicht oder nur sehr schwach zu erkennen.

[2]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Elektrochem., l. c.

sowohl hinsichtlich der γ-Al_2O_3-Aufnahme wie untereinander. Dies war auch der Fall bei den geglühten Häutchen. In Anbetracht der Tatsache, daß ein ziemlich großes Metallblech polarisiert und nachher aufgelöst werden mußte, um eine für eine Aufnahme hinreichende Menge der Oxydschicht zu erhalten, können diese Unterschiede wahrscheinlich jedenfalls teilweise noch etwa vorhandenen Unreinheiten zugeschrieben werden. Es ist jedoch überdies von Interesse zu erwähnen, daß auch die von den verschiedenen

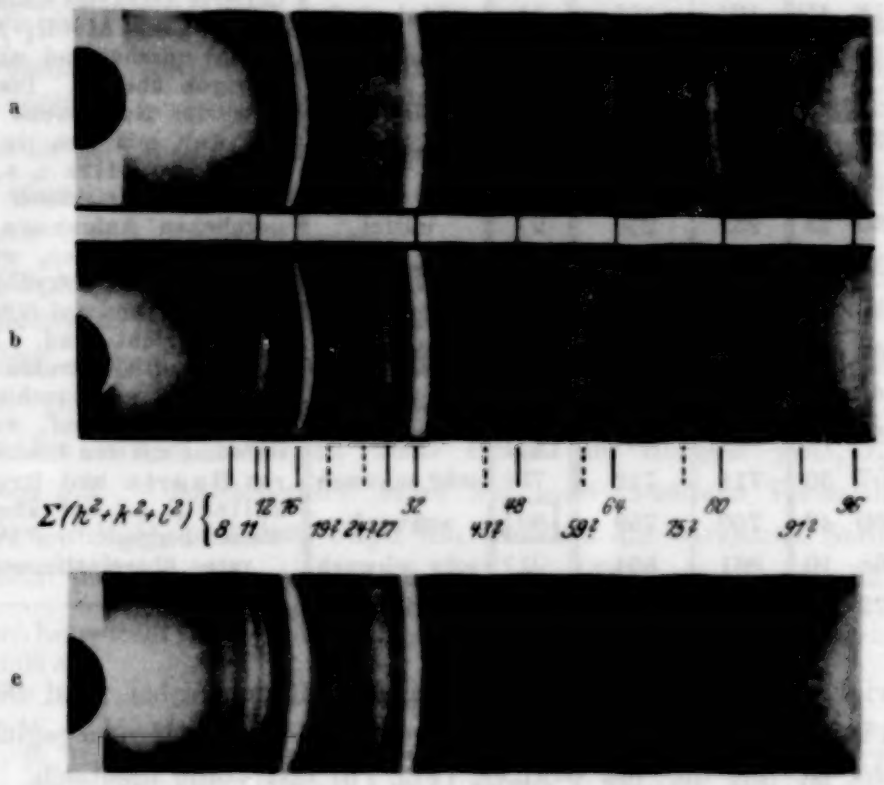


Fig. 1. Aluminium.
a) Oxydhäutchen, *nicht* geglüht. b) γ-Al_2O_3.
c) Oxydhäutchen, geglüht bei etwa 900° C während 2 Stdn.

obengenannten Forschern beschriebenen Röntgendiagramme von γ-Al_2O_3-Präparaten, welche durch Glühen des Ausgangsmaterials auf verschieden hohe Temperaturen dargestellt waren, in Lage und Intensitätsverhältnis von mehreren Linien größere oder kleinere Unterschiede aufweisen. Dies wird wohl damit zusammenhängen, daß der Übergang von Aluminiumoxydhydrat über γ-Al_2O_3 in α-Al_2O_3, d. h. Korund (letzterer entsteht beim Glühen oberhalb 1000 bis 1200°) nach der Arbeit von Biltz u. a. (vgl. l. c. Fig. 2) mehr oder weniger „kontinuierlich" stattfindet. In Zusammenhang hiermit muß, außer einem schon oben erwähnten möglichen Einfluß

von Verunreinigungen auf die Diagramme der Häutchen, auch die Möglichkeit im Auge behalten werden, daß die Formierungsbedingungen (wie Stromdichte, Elektrolyt usw.) hierbei eine Rolle spielen, in dem Sinne, daß die chemische Zusammensetzung (eventuell Wassergehalt) und Struktur der Häutchen in gewissem Maßstab mit ihnen veränderlich sein könnten[1]). Diese letztere Möglichkeit wurde zurzeit nicht weiter untersucht. Es möge nur noch bemerkt werden, daß auf einer Aufnahme eines von Dr. J. A. M. van Liempt (vgl. Fußnote 1 auf S. 595) in Kaliumbichromat-Schwefelsäure formierten *dicken* Häutchens, welches, wie schon gesagt, die Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 1\,H_2O$ hatte, die γ-Al_2O_3-Linien sehr verwaschen waren, so daß nur (16) und (32) deutlich zu erkennen waren; während ein Oxydhäutchen, welches mit großer Stromdichte (80 mA/cm²) bis 100 Volt von Dr. W. Ch. van Geel im hiesigen Laboratorium in 4%iger *Oxalsäure*lösung formiert wurde, zu gar keiner deutlichen Debye-Scherrer-Aufnahme leitete. Dies Häutchen, das sich (vgl. § 1) auch in seinen anderen Eigenschaften von den oben besprochenen dünnen Häutchen unterschied, war also hinsichtlich der Streuung von Röntgenstrahlen nahezu „amorph". Nach Glühen auf 900° C wurde jedoch, wie bei den anderen Häutchen, ein dem γ-Al_2O_3 vollkommen ähnliches Debye-Scherrer-Bild erhalten[2]).

§ 4. Zirkon. Zur Untersuchung der Oxydschicht auf anodisch polarisiertem Zirkon wurde uns von Dr. van Geel ein dünnes, in Phosphorsäurelösung bis 50 Volt polarisiertes Zirkonblech zur Verfügung gestellt. Das formierte Blech zeigte eine hellgelbe Interferenzfarbe. Um das Oxydhäutchen für sich zu erhalten, wurde das unterliegende Zirkonmetall anodisch in Überchlorsäure gelöst. Das Häutchen blieb so in mehr oder weniger bräunlich gefärbten Blättchen zurück.

Eine Röntgenaufnahme eines derartigen dünnen Häutchens ist in Fig. 2b reproduziert, zusammen mit zwei Vergleichsaufnahmen, einer (Fig. 2a) von monoklinem ZrO_2 („Baddeleyit"-Modifikation) und einer (Fig. 2c) von tetragonalem ZrO_2. Diese beiden Modifikationen wurden nach der von O. Ruff und F. Ebert[3]) beschriebenen Weise hergestellt,

---

[1]) Vgl. in dieser Hinsicht: W. J. Müller u. W. Machu, Über die Natur der Deckschichten, welche bei anodischer Passivierung von Eisen in Sulfationhaltigen Lösungen auftreten, ZS. f. phys. Chem., Bodenstein-Festband S. 687, 1931.

[2]) Wie H. Röhrig (ZS. f. Elektrochem., l. c.) angibt, haben S. Setoh und A. Miyata auf Grund von Debye-Scherrer-Aufnahmen von in Oxalsäure formierten Häutchen die Ansicht ausgesprochen, daß die Struktur der Schicht kristallin sei.

[3]) O. Ruff u. F. Ebert, ZS. f. anorg. Chem. **180**, 19, 1929.

und zwar die monokline durch Glühen von mit konzentriertem H_2SO_4 abgerauchtem Zirkonoxychlorid auf ungefähr 1000° C während 2 Stunden, die tetragonale durch Glühen von Zirkonnitrat auf 500° C während 2 Stunden.

Ein Vergleich der Aufnahmen zeigt, daß die Oxydschicht aus *monoklinem* ZrO_2 zusammengesetzt ist[1]). Dies stimmt überein mit dem Befund

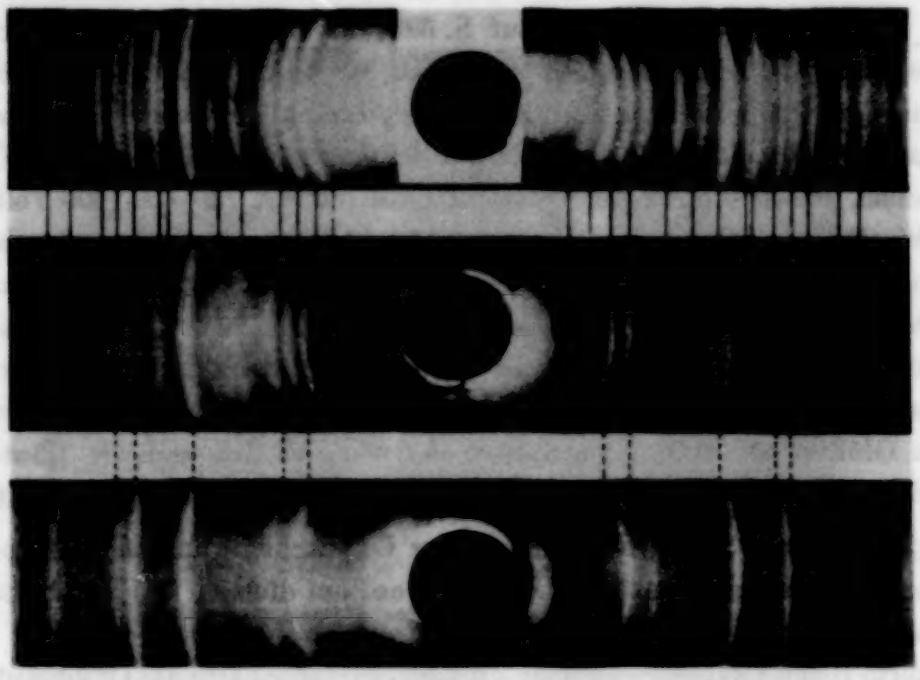


Fig. 2. Zirkon.
a) ZrO_2, monokline Modifikation. b) Oxydhäutchen. c) ZrO_2, tetragonale Modifikation.

von Güntherschulze und Betz[2]); nur haben diese Forscher nicht angegeben, welche Modifikation des ZrO_2 vorlag.

§ 5. Titan. Auf ähnliche Weise, wie bei Zirkon beschrieben, wurde auch das Oxydhäutchen eines von Dr. van Geel in Phosphorsäurelösung bis etwa 200 Volt polarisierten Titanblechs erhalten. Nur bildet sich in diesem Falle bei der anodischen Lösung des Titans in Überchlorsäure ein Oxydhydrat dieses Metalles, welches nachher durch Behandeln des Rückstandes

[1]) Zufolge der Tatsache, daß beide ZrO_2-Modifikationen pseudo-kubisch sind und durch relativ geringe Deformation aus demselben Elementarkubus abgeleitet werden können, fallen, wie eine genaue Betrachtung der Aufnahmen 2a und 2c erkennen läßt, verschiedene Linien der beiden Modifikationen nahe zusammen. Demzufolge kann die Möglichkeit, daß die Häutchen auch teilweise aus tetragonalem ZrO_2 bestehen könnten, nicht vollkommen sicher ausgeschlossen werden.

[2]) ZS. f. Elektrochem., l. c.

mit konzentrierter HCl gelöst werden muß. Es bleibt dann das Häutchen wiederum in der Form dünner Blättchen zurück. Fig. 3a zeigt eine Aufnahme eines Titanoxydhäutchens, während Fig. 3b eine Vergleichsaufnahme der tetragonalen Titandioxydmodifikation Anatas darstellt. Eine Betrachtung dieser Aufnahmen zeigt, daß die von der Oxydschicht hervorgerufenen Linien, abgesehen von den zwei mit Pfeilen bezeichneten, mit denen von Anatas übereinstimmen[1]). Die beiden Linien, welche *nicht* in das Anatasdiagramm gehören, werden unserer Meinung nach der Anwesenheit von Verunreinigungen im Häutchen zugeschrieben werden müssen; denn die

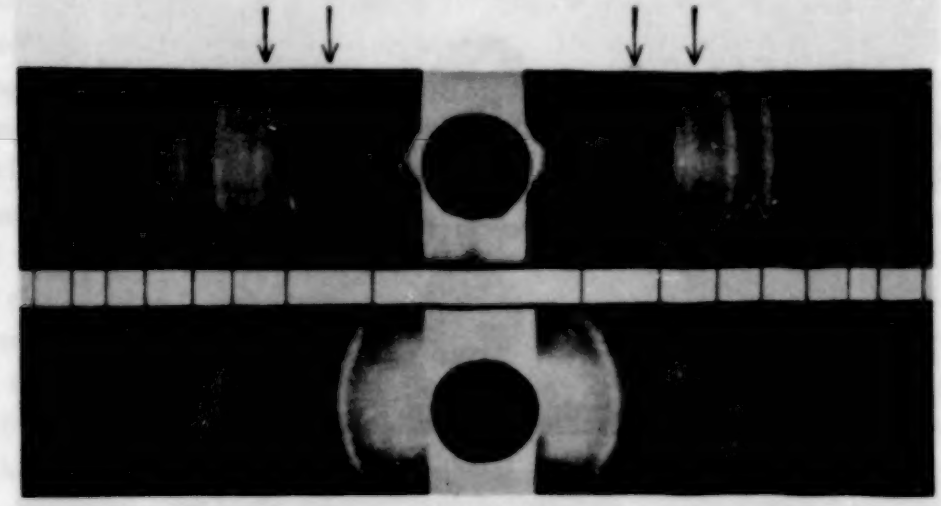


Fig. 3. Titan.
a Oxydhäutchen. b) TiO_2, Anatas-Modifikation.

Übereinstimmung zwischen den anderen Linien beider Aufnahmen läßt wohl kaum Zweifel über die Anwesenheit von Anatas in der Oxydschicht[2]).

§ 6. Tantal. Um die Oxydschicht des anodisch polarisierten Tantals auf röntgenographischem Wege zu untersuchen, wurde ein dünnes Tantalblech in der üblichen Borsäure-Boraxlösung bis etwa 200 Volt polarisiert; das formierte Blech zeigte eine schwach violette Interferenzfarbe. Es gelang in keiner Weise das Metall zu lösen, ohne daß das Häutchen angegriffen wurde. Deshalb wurde eine Debye-Scherrer-Aufnahme eines schmalen Streifens des polarisierten Bleches selbst gemacht. Fig. 4b zeigt

[1]) Die Linien sind jedoch wohl viel verwaschener als die der Anatasaufnahme.

[2]) Es wurden auch Vergleichsaufnahmen von den beiden anderen TiO_2-Modifikationen Rutil und Brookit hergestellt, aus welchen deutlich hervorging, daß diese beiden Modifikationen *nicht* vorlagen. Die für diese Aufnahmen benötigten Mineralien wurden uns von Dr. W. F. de Jong vom Mineralogischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Delft zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle noch einmal herzlichst danken.

diese Aufnahme, zusammen mit zwei Vergleichsaufnahmen, einer von unpolarisiertem Tantal oben (Fig. 4a), und einer von Tantalpentoxyd unten (Fig. 4c). Letzteres wurde aus Kaliumtantalfluorid durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure, Auslaugen des geglühten Rückstandes mit heißem Wasser und nachfolgendes Glühen mit Ammoniumkarbonat hergestellt[1]).

Diejenigen Linien in Fig. 4b, welche der durch Polarisation gebildeten Oxydschicht zugehören, sind von den eigentlichen Tantallinien deutlich

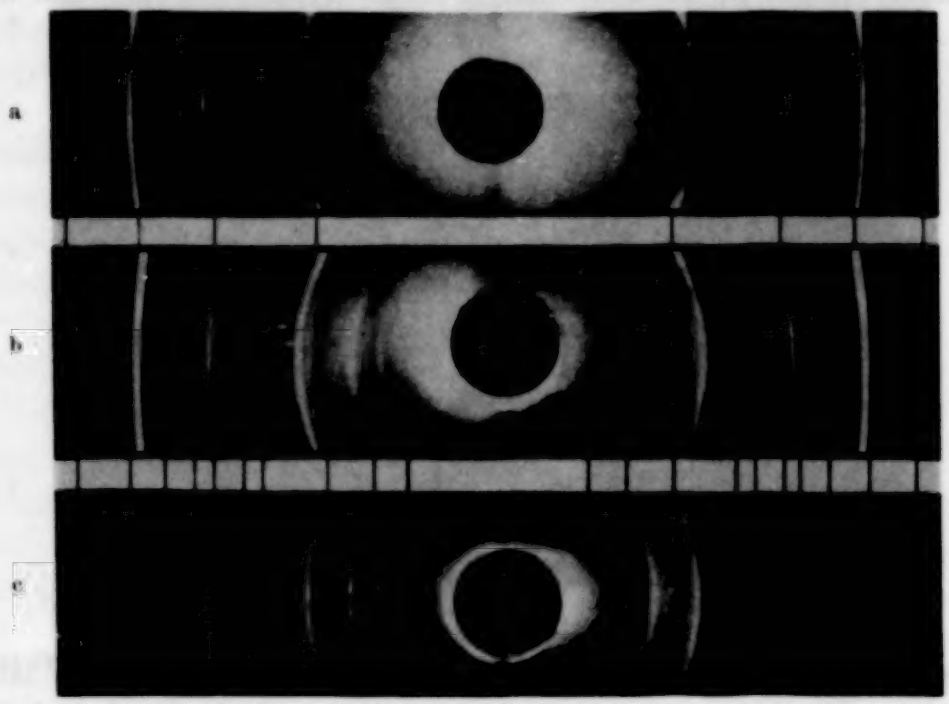


Fig. 4. Tantal.
a) Ta-Metall, nicht polarisiert. b) Ta-Metall, anodisch polarisiert. c) Ta_2O_5.

zu unterscheiden. Ein Vergleich mit Aufnahme 4c zeigt, daß sie von Tantalpentoxyd herrühren[2]).

Dieser röntgenographische Befund bestätigt auch für Tantal die von Güntherschulze und Betz[3]) aus Kapazitäts- und optischen Messungen

[1]) Vgl. L. Vanino, Präparative Chemie. — Ein Präparat „Tantalsäureanhydrid, Merck", gab ein anderes Debye-Scherrer-Diagramm. Ob es sich hierbei um verschiedene Modifikationen desselben Stoffes handelt, haben wir nicht weiter untersucht.

[2]) Im Laufe der Untersuchung des polarisierten Tantals wurden auch einige Aufnahmen von polarisiertem Niob gemacht. Aus ihnen wird es wahrscheinlich, daß die Oxydschicht dieses Metalls eine der des Tantals ähnliche Struktur hat.

[3]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Phys., l. c.

gezogene Schlußfolgerung über die chemische Natur der wirksamen Schicht, welche bei anodischer Polarisation gebildet wird.

Nachtrag bei der Korrektur (A. Claassen). In einer soeben erschienenen Arbeit von A. Güntherschulze und H. Betz[1]) wird für die Dielektrizitätskonstante der Al_2O_3-Sperrschicht ein Wert von 7,45 abgeleitet. Dieser Wert gründet sich auf die Annahme einer Dichte von 4,00 für die Oxydschicht. Da Güntherschulze und Betz in dieser Arbeit keine genauen Angaben über die Formierungsbedingungen machen, vermutlich aber bei 0° C oxydiert haben, während wir in kochender Lösung formierten, wird es schwer sein, unsere Resultate direkt zu vergleichen. Da auch die Umrechnung ihrer Daten mit der von uns gefundenen Dichte (3,1 bis 3,3) nicht zu übereinstimmenden Werten für die Dielektrizitätskonstante führt, ist es wahrscheinlich, daß die Formierungsbedingungen sehr großen Einfluß auf die Eigenschaften der Sperrschicht haben. Hierfür spricht auch die Tatsache, daß wir für die Gewichtszunahme durch Oxydation bei 200 Volt 2,9 mg auf 100 cm² finden (kochende Borsäure-Boraxlösung mit 2 g Borax/Liter), während Güntherschulze und Betz die sehr viel höhere Zahl 3,73 mg auf 100 cm² finden. Unsere Zahl stimmt gut mit der von uns bei 500 Volt beobachteten Gewichtszunahme von 7,8 mg/100 cm², da diese Zahlen sich praktisch wie die Spannungen verhalten.

Es darf vielleicht noch darauf hingewiesen werden, daß die Gewichtszunahme durch Oxydation bei 570 Volt, welche in einer früheren Arbeit von Güntherschulze und Betz[2]) zu 6,7 mg/100 cm² bestimmt wurde, nicht zu der Gewichtszunahme in der letzten Arbeit bei 203 Volt (3,73 mg/100 cm²) paßt, da diese Zahlen sich ungefähr wie die Spannungen verhalten müssen.

Eindhoven, 1. Dezember 1931.

---

[1]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Phys. **73**, 580, 1932.
[2]) Dieselben, ZS. f. Elektrochem. **37**, 726, 1931.

(Aus Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland.)

Sekundärerscheinungen, die auf den primären photoelektrischen Effekt bei an Salzschichten adsorbierten Cäsiumatomen folgen.

Von **J. H. de Boer** und **M. C. Teves** in Eindhoven.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1932.)

Die Empfindlichkeit von photoelektrischen Kathoden, bei denen Cäsiumatome an Salzoberflächen adsorbiert sind, kann stark gesteigert werden, indem für viele aktive Oberflächenstellen gesorgt wird. Die dazu meistens benötigten dickeren Salzschichten behindern aber die Elektronennachlieferung zur Oberfläche ziemlich stark. Die Elektronennachlieferung kann durch Einbau von Cäsiumatomen, welche die Schichten lichtelektrisch leitend machen, stark verbessert werden. In von vornherein stark durch Fremdmetalle gestörten Salzschichten, die durch Verdampfung und durch chemische Reaktionen hergestellt werden können, können Cäsiumatome leicht eindringen. — Bei Cäsiumoxydschichten, die eingebaute Cäsiumatome enthalten (durch Reduktion von Silberoxyd mit Cäsium im abgeschlossenen Raume hergestellt), werden öfters Empfindlichkeiten bis zu $100 \cdot 10^{-6}$ Amp./Lumen (2680° K) gemessen (allerdings tritt Sättigung des Stromes erst bei höherer Anodenspannung auf). — Derartige gemischte Zwischenschichten können Ermüdungserscheinungen zeigen, die von der Lichtintensität, der Spannung, der Wellenlänge des einfallenden Lichtes und von der Temperatur abhängig sind und zu Gleichgewichtszuständen führen. Diese Erscheinungen sind durch entsprechende Behandlung (Infraroteinstrahlung, Erwärmung oder Abwarten) wieder rückgängig zu machen.

§ 1. Einleitung. In einer früheren Veröffentlichung[1]) wurde mitgeteilt, wie die photoelektrischen Eigenschaften des Cäsiums abgeändert werden, wenn es an gewissen Salzschichten adsorbiert wird. So wird eine erhebliche Vergrößerung der photoelektrischen Ausbeute und eine Verschiebung der Rotgrenze und des Maximums erhalten, wenn das Cäsium an CaF_2- oder BaF_2-Schichten adsorbiert wird; besonders starke Vergrößerung der Photoströme und starke Rotverschiebungen treten auf, wenn als adsorbierende Schicht eine Cs_2O-Schicht gewählt wird.

Vor kurzem haben wir[2]) beschrieben, wie man sich diese Rotverschiebungen der photoelektrischen Eigenschaften als eine Erleichterung der Photoionisierung der Einzelatome denken muß. Die Lage der Rotgrenze wird gegeben durch die Energie, die zur Photoionisierung der an den aktivsten Stellen der Oberfläche adsorbierten Atome benötigt wird.

[1]) J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **65**, 489, 1930.
[2]) J. H. de Boer u. M. C. Teves, ebenda **73**, 192, 1931.

Damals wurde nun gefunden, wie u. a. aus den Fig. 15 und 16 der ersterwähnten Arbeit zu sehen ist, daß die Lage der Rotgrenze noch abhängig von der Herstellungsweise der Cäsiumoxydschicht ist. Wenn sehr dünne (vermutlich monomolekulare) Cs_2O-Schichten hergestellt werden, indem das Silbergrundmetall zuerst mit Sauerstoff beladen wird, und dann nach erneuter Evakuierung bei Zimmertemperatur Cäsium eingelassen wird, wird die Rotgrenze bei 9000 Å gefunden. Stellt man aber dickere Cs_2O-Schichten durch Oxydation einer einige Atome dicken Cäsiumschicht her, so wird, nachdem von neuem Cäsium an dieser Cs_2O-Schicht adsorbiert wird, die Rotgrenze bei größeren Wellenlängen gefunden, und zwar variierten die gefundenen Zahlen zwischen 10000 und 12000 Å. Das Maximum der Emission war aber in allen Fällen konstant bei 6100 Å.

Dies Verhalten ist nun auf Grund der in der zweitgenannten Mitteilung entwickelten Betrachtungen begreiflich, da bei den dickeren Cs_2O-Schichten jedenfalls mehr und stärker aktive Stellen (z. B. Kristallkanten- und -ecken) vorhanden sind als in den monomolekularen Cs_2O-Schichten, welche auf der Silberunterlage ausgebreitet sind. Daß in beiden Fällen das Maximum gleich gefunden wird, bedeutet, daß die Hauptmenge der Cäsiumatome an beiden Schichten mit gleicher Energie adsorbiert ist. Es lag nun nahe, zu untersuchen, ob noch nicht eine weitere Rotverschiebung der Grenzwellenlänge erzielt werden könnte, indem noch dickere Cs_2O-Schichten gewählt wurden, wobei nötigenfalls künstlich viele aktive Stellen angebracht wurden.

§ 2. Versuche mit dicken Salzschichten. Die Versuche mit dickeren Cs_2O-Schichten haben aber nicht direkt den erwünschten Erfolg gehabt. Es war nicht möglich, die Photoströme über den schon früher genannten Wert von $12 \cdot 10^{-6}$ Amp./Lumen zu steigern. Auffallend war aber die Sättigungskurve, sobald die Cäsiumoxydschicht einigermaßen dick gewählt worden war. Während doch die früher beschriebenen Photozellen mit dünnen Cs_2O-Schichten schon bei etwa 40 Volt ihren Sättigungsstrom gaben, haben wir bei dickeren Cäsiumoxydschichten Fälle gehabt, wo bei 200 Volt der Photostrom bei steigender Spannung noch stets anstieg.

Auch bei früheren Versuchen mit BaF_2-Schichten haben wir dieselbe Erscheinung beobachtet. Auch dort wurde der erhaltene Photostrom bei Anwendung von dickeren Schichten nicht größer, meistens fiel er sogar kleiner aus, während auch hier bei 200 Volt noch keine Sättigung erreicht wurde.

Diese schlechte Sättigung bei dickeren Fluoridschichten muß wohl der schwierigen Nachlieferung von Elektronen zugeschrieben werden. Wie vor

kurzem berichtet wurde, müssen die durch Photoionisation der an den äußersten Oberflächen adsorbierten Cäsiumatome gebildeten Ionen wieder neutralisiert werden durch Elektronen, welche aus Cäsiumatomen frei gemacht werden, die an den mehr nach innen gelegenen Salzlamellen adsorbiert sind. Die dort entstandenen Ionen entziehen schließlich durch das hohe elektrische Feld, das sie hervorrufen, wieder dem Grundmetall Elektronen (Elektronenemission unter Einfluß von starken Feldern).

Es ist begreiflich, daß dieser Prozeß bei dicken Schichten, wo die Nachlieferung durch viele Lamellen hindurch stattfinden muß, erschwert wird. Dazu kommt noch, daß zur Herstellung dickerer Salzschichten die auf der Wolframspirale angebrachten Fluoridmengen meistens viel langsamer nach der innen versilberten Ballonwand sublimiert werden. Je langsamer man aber sublimiert, um so kleiner[1]) wird die Oberfläche der erhaltenen Fluoridschicht, also um so dicker die Lamellen. Bei dickeren Lamellen aber erfolgt die Elektronennachlieferung schwieriger.

Die höchstens nur einige Moleküle dicken, früher beschriebenen Cäsiumoxydschichten können wir wahrscheinlich noch als kompakte Schichten auffassen, so daß sie mit nur einer einzigen Salzlamelle der Fluoridschichten übereinstimmen. Die Elektronennachlieferung geschieht hier also praktisch nur durch direkte Elektronenentziehung an dem Grundmetall durch die Felder der an der Oberfläche entstandenen Cäsiumionen. Es ist sehr begreiflich, daß diese Nachlieferung sehr erschwert wird, wenn die Oxydschicht zu dick wird.

§ 3. Möglichkeit zur Elektronennachlieferung durch innere photoelektrische Leitung. Wir haben nun versucht, die Elektronennachlieferung zu verbessern, indem die Salzschichten lichtelektrisch leitend gemacht wurden. Bekanntlich kann man Salzgittern durch Einbau fremder Gitterbestandteile lichtelektrische Leitfähigkeit erteilen. Insbesondere werden, wenn Alkaliatome eingebaut sind, durch Belichtung Photoelektronen ausgelöst, welche bei angelegtem elektrischen Felde Stromdurchgang ermöglichen.

Salzgitter können additiv gefärbt werden, indem sie in Alkalidampf erhitzt werden, die Alkaliatome diffundieren in das Salzgitter hinein und erteilen ihm lichtelektrische Leitfähigkeit[2]).

Wir haben nun versucht, ob mit unseren vakuumsublimierten Fluoridschichten ein ähnlicher Prozeß ausführbar ist, in der Hoffnung, daß für die Elektronennachlieferung nicht nur die an der inneren Lamellenober-

[1]) J. H. de Boer, ZS. f. phys. Chem. (B) **13**, 139, 1931; (B) **14**, 463, 1931.
[2]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **37**, 889, 1926.

fläche äußerlich adsorbierten Cs-Atome sorgen, sondern auch die ins Innere der Lamellen hineindiffundierten Cs-Atome.

Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, daß CaF_2-Schichten, an welchen Cs absorbiert ist, keine lichtelektrische Leitfähigkeit zeigen. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Schichten ist stark abhängig von der adsorbierten Cs-Menge. So variierte der Ohmsche Widerstand eines mit CaF_2, und daran adsorbierten Cs, bedeckten Glasstäbchens von etwa $10^6\,\Omega$ bei beginnender Blaufärbung, bis $25\,\Omega$ bei dunkelblauer Farbe. Bei Belichtung änderten sich diese Widerstände aber nicht.

Als aber das ganze System während einiger Zeit auf 200° C erwärmt wurde, war eine sehr deutliche lichtelektrische Leitfähigkeit bemerkbar, welche sich bei Belichtung der elektrischen Leitfähigkeit überlagerte.

Diese hohe Erhitzung hat aber einen Nachteil, da die mittlere Dicke der Lamellen zunimmt, anscheinend dadurch, daß eine Art Sinterung auftritt. Auf die hier erwähnten Erscheinungen hoffen wir später in Zusammenarbeit mit Dr. C. J. Dippel zurückzukommen.

§ 4. Herstellung von mit Metallatomen gemischten Salzschichten. Das Hineindiffundieren des Cäsiums muß also bei möglichst niedriger Temperatur geschehen, um eine Zunahme der Lamellendicke zu vermeiden. Nun zeigte es sich, daß die Diffusion besonders erleichtert wurde, wenn andere Metalle in das Salzgitter schon eingebaut sind.

Derartige mit Metallatomen gemischte Salzschichten sind durch gleichzeitige Sublimation im Vakuum von Metallen und Salzen zu erhalten, besser aber unter Zuhilfenahme chemischer Reaktionen. Wenn man z. B. BaF_2 sehr langsam von einem Wolframfaden abdampft, so enthält die entstandene BaF_2-Schicht eine gewisse Menge Wolfram, welche bei dieser Temperatur unmöglich durch reine Verdampfung aus dem Fadenmaterial stammen kann. Es hat hier eine chemische Reaktion stattgefunden zwischen Wolfram und BaF_2 unter Bildung von Ba und einem flüchtigen Wolframfluorid. Die Reaktion

$$3\,BaF_2 + W \rightleftharpoons 3\,Ba + WF_6^{1})$$

läuft im Hochvakuum an dem Faden im Sinne des oberen Pfeiles ab, weil eben die entstandenen Produkte eine größere Flüchtigkeit besitzen als das Ausgangsmaterial. An der Glaswand aber findet die Gegenreaktion statt und es bildet sich also ein inniges Gemisch von BaF_2 und Wolfram.

Unter diesen Umständen wird aber nicht viel Wolfram hinübergeführt, während die langsame Verdampfung an und für sich nachteilig ist. Bringt

[1]) Der Einfachheit halber nehmen wir hier an, daß sich das gasförmige WF_6 bildet, es kann aber auch ebenso gut eine andere Wolfram-Fluor-Verbindung sein.

man aber in dem Salz Wolframpulver an, so findet die oben beschriebene Reaktion viel intensiver und auch bei einem schnellen Verdampfen statt. Die erhaltenen Schichten sind hellgelb bis braun gefärbt, aber vollkommen durchsichtig, was auf eine sehr innige Mischung deutet.

Die Rückreaktion findet nahezu quantitativ statt. Es konnte gezeigt werden, daß nur sehr geringe Mengen WF_6 sich der Reaktion entzogen[1]). Erhitzt man aber ein Gemisch von Cadmiumfluorid und Wolframpulver auf 400° C im Vakuum, so bildet sich außer der verdampften, gemischten Salzschicht ein Cadmiumspiegel, während in einer gekühlten Vorlage größere Mengen SiF_4 gefunden werden. Die Rückreaktion zwischen dem weniger reaktionsfähigen Cd und dem Wolframfluorid findet also nicht quantitativ statt, und das entweichende Wolframfluorid greift Glas unter Bildung von SiF_4 an.

Eine besonders leichte Reaktion erreicht man, wenn man ein Gemisch von BaF_2, SiO_2 und W-Pulfer verdampft. Die entstandenen klaren rotbraunen Schichten enthielten der Hauptsache nach Bariumfluorid, Silicium, Wolframoxyd und Wolfram in inniger Mischung. Obwohl hier SiO_2 dem Gemisch zugegeben war, wurde in der gekühlten Vorlage kein SiF_4 gefunden, anscheinend, weil im verdampfenden Gemisch das SiF_4 direkt durch Barium reduziert wird. Die sich abspielenden Reaktionen lassen sich durch folgende Gleichungen einigermaßen wiedergeben:

$$3\,BaF_2 + W \rightleftharpoons 3\,Ba + WF_6,$$
$$2\,WF_6 + 3\,SiO_2 = 3\,SiF_4 + 2\,WO_3,$$
$$2\,Ba + SiF_4 = 2\,BaF_2 + Si.$$

Einige Versuche haben wir auch mit Schichten angestellt, welche durch gleichzeitige Verdampfung von Magnesiumoxyd und Wolfram hergestellt waren. Die hellgelb gefärbten Schichten enthielten wieder dieselben Substanzen in inniger Vermischung.

§ 5. Versuche mit gemischten Salz-Metallschichten. Es hat sich nun gezeigt, daß Cäsium schon bei etwa 100° C schnell in die in § 4 beschriebenen Schichten eindringt, während bei reinen Salzschichten mindestens auf 200° C erhitzt werden mußte. Dadurch bleiben hier die große Oberfläche und die ganze Lamellenstruktur besser erhalten, während doch das Salz lichtelektrisch leitend gemacht wird.

Die Elektronennachlieferung wird hierdurch besonders erleichtert, so daß noch bei größeren Salzmengen der Photostrom bereits bei niedrigen Spannungen gesättigt ist. In Fig. 1 ist durch Kurve 1 die Stromspannungs-

[1]) Siehe Fußnote auf S. 607.

charakteristik einer Photozelle angegeben, welche eine gemischte Salz-Metallschicht enthielt, während Kurve 2 für eine ungefähr gleich dicke reine Salzschicht gemessen wurde.

Dadurch, daß die gemischten Salz-Metallschichten viel mehr aktive Stellen aufweisen, sind auch die Photoströme pro eingestrahlte Lichtmenge größer.

Während früher bei reinen BaF_2-Schichten Werte bis 1,7 $\cdot 10^{-6}$ Amp./Lumen (2680° K) gemessen wurden, haben wir mit diesen von Metallatomen durchsetzten Schichten bis zu $3 \cdot 10^{-6}$ Amp./Lumen gemessen. Es ist aber durchaus möglich, daß höhere Werte zu erhalten sind.

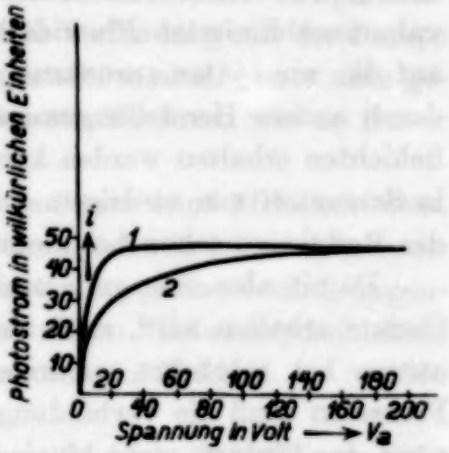


Fig. 1. Stromspannungskurven. 1. Salzschicht mit eingebauten Cs-Atomen, 2. Salzschicht ohne eingebaute Cs-Atome.

§ 6. Herstellung von Cäsiumoxydschichten mit eingebauten Cäsiumatomen. Wir haben nun ebenfalls gemischte Cäsiumoxyd-Metallschichten herzustellen versucht, um auch in diese Schichten Cäsium hineindiffundieren zu lassen. Wie schon in unserer ersten Mitteilung[1]) über die Cs_2O-Schichten erwähnt wurde, hat Campbell[2]) ein gewisses Zwischenstadium bei der Herstellung von Photokathoden beschrieben, wobei eine Cs_2O-Schicht sich zwischen dem Grundmetall (Silber) und dem Cäsium eingelagert hat („Zustand A"). Dieser Zwischenzustand wurde so hergestellt, daß eine etwa 10 Molekeln dicke Silberoxydschicht durch Cäsium reduziert wurde, während das überschüssige Cäsium durch stetiges Pumpen entfernt wurde. Es hinterbleibt etwas adsorbiertes Cäsium, dessen Atome die Träger der photoelektrischen Eigenschaften sind. Die geringe Dicke dieser Oxydschicht behindert die Elektronennachlieferung nicht, genau wie es bei unseren dünnen Oxydschichten der Fall war.

Nun hat sich ergeben, daß dickere Oxydschichten (100 bis 1000 Molekeln), welche in dieser selben Weise hergestellt sind, dieselben Schwierigkeiten für die Elektronennachlieferung bieten, wie die in § 2 beschriebenen auf andere Weise hergestellten dickeren Cäsiumoxydschichten. Wenn man aber das Silbergrundmetall dick oxydiert, kann man durch vorsichtige Reduktion

[1]) J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. 65, 503, 1930.
[2]) N. R. Campbell, Phil. Mag. 6, 633, 1928.

mit Cäsium bei Temperaturen, die 200° C nicht überschreiten dürfen, Cäsiumoxydschichten herstellen, die das bei der Reduktion entstandene Silber noch in sehr feiner, wahrscheinlich atomarer Verteilung enthalten. Bei diesen gemischten Cäsiumoxyd-Metallschichten gelingt es leicht, ebenso wie bei den oben beschriebenen gemischten Fluorid-Metallschichten, das Cäsiummetall schon bei 100° C hineindiffundieren zu lassen. Besonders gut kann man das Cäsium in das Cäsiumoxyd hineinbringen, wenn die ursprüngliche dicke Silberoxydschicht schon sehr lose aufgebaut ist und eine große innere Oberfläche hat, wie es auch die oben beschriebenen vakuumsublimierten Fluoridschichten haben. Durch besondere Versuche, auf die wir später zurückzukommen hoffen, wurde festgestellt, daß auch durch andere Herstellungsweisen als Vakuumsublimierung solche lockeren Schichten erhalten werden können, so z. B. durch kathodische Oxydation in Sauerstoff von niedrigem Druck. Bei diesen lockeren Schichten erfolgt die Reduktion schon bei niedriger Temperatur sehr glatt.

Damit also eine gute innige Mischung von Cäsiumoxyd, Silber und Cäsium erhalten wird, muß die Reduktion und die Diffusion der Cäsiumatome bei möglichst niedriger Temperatur erfolgen. Bei all diesen Prozessen muß die Verbindung mit der Pumpe unterbrochen werden, weil sonst das Cäsium nicht hineindiffundiert, sondern durch Sublimation entfernt wird und auch das Cäsiumoxyd sich verflüchtigt (eventuell unter Zersetzung). Im Hochvakuum ist nämlich Cs_2O bei etwa 250° C sehr merklich flüchtig.

Da wir aber gerade das Cäsiumoxyd unzersetzt behalten und überdies diese Cäsiumoxydschicht mit Cäsiumatomen durchsetzen wollen, müssen diese Einwirkungen bei möglichst niedriger Temperatur und im abgeschlossenen Raume geschehen. Um dabei wieder lange Erhitzungsdauern (wegen der niedrigeren Temperatur) zu vermeiden, was zur Erreichung des richtigen Endzustandes wichtig ist, wird erst erhitzt, nachdem das Cäsium sich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Adsorption an der Silberoxydschicht an der Reaktionsstelle abgesetzt hat.

Wie schon oben gesagt wurde, ist es bei den von Campbell hergestellten Schichten der geringen Dicke dieser Schichten wegen nicht nötig, daß zur Erleichterung der Elektronennachlieferung Cäsiumatome durch lichtelektrische Leitung mitwirken können; bei unseren dicken Schichten aber ist es notwendig.

In einer neueren Arbeit hat Campbell[1]) ebenfalls mit dickeren Schichten gearbeitet und hat dabei auch den Erhitzungsprozeß in einem

[1]) N. R. Campbell, Phil. Mag. **12**, 174, 1931.

abgeschlossenen Raume vorgenommen, während ebenfalls bei niedriger Temperatur (184° C) gearbeitet wird. Die Arbeitsweise bei diesen neuen Versuchen von Campbell ähnelt also sehr der von uns hier beschriebenen; er erhält auch dabei größere Gesamtempfindlichkeiten als früher und kommt ebenfalls zu dem Schluß, daß überschüssiges Cäsium in die Schicht aufgenommen wird, wobei er allerdings an eine Legierung mit Silber denkt.

Um eine hohe Photoemission zu erhalten, muß das überschüssige, nicht eindiffundierte Cäsium bis auf eine dünne, wahrscheinlich monoatomare adsorbierte Schicht, nach den oben beschriebenen Temperaturbehandlungen entfernt werden. Dazu kann die Verbindung mit der Pumpe mittels einer Durchstoßkapillare wieder hergestellt werden, besser aber geschieht es durch Kühlung eines kleinen Ansatzröhrchens, wie es früher beschrieben wurde.

§ 7. Einige Meßresultate mit den gemischten Cäsiumoxyd-Metallschichten. Es hat sich nun gezeigt, daß Photozellen, welche mit den in § 6 beschriebenen dicken gemischten Cäsiumoxyd-Cäsiumschichten ausgerüstet sind, gegenüber den früher beschriebenen mit dünnen reinen Cäsiumoxydschichten versehenen Zellen eine weit größere Gesamtempfindlichkeit im weißen Lichte zeigen.

Während früher maximal $12 \cdot 10^{-6}$ Amp./Lumen (2680° K) erreicht wurde, gelingt es nun leicht, Zellen mit 25 bis $30 \cdot 10^{-6}$ Amp./Lumen herzustellen. Dies sind aber nicht die höchsten Werte. Manchmal haben wir Werte von 60 bis $100 \cdot 10^{-6}$ Amp./Lumen beobachtet, im Einzelfall auch schon bis $200 \cdot 10^{-6}$ Amp./Lumen.

Bei den empfindlichsten Zellen scheint die theoretische Quantenausbeute von 1 Photoelektron pro adsorbiertem Lichtquant nahezu erreicht zu werden. Wir haben hier doch schon eine Ausbeute von etwa 1 : 5 auf eingestrahlte Quanten gerechnet (im Maximum der spektralen Empfindlichkeit).

Ein Teil des Lichtes ist hier für die Elektronennachlieferung durch lichtelektrische Leitung in die Oxydschicht nötig. Die dort an den eingebauten Cäsiumatomen freigemachten Elektronen werden nicht als emittierte Photoelektronen gemessen (äußerer Photoeffekt), sondern dienen, wie oben beschrieben, für die Neutralisierung der an der Oberfläche durch Photoionisierung entstandenen Cäsiumionen. Eine höhere Quantenausbeute ist also wohl kaum zu erwarten, selbst nicht wenn alle eingestrahlten photoelektrisch wirksamen Lichtquanten von Cäsiumatomen absorbiert würden.

Vielleicht aber werden doch auch noch Elektronen, die an eingebauten Cäsiumatomen frei gemacht werden, nach außen emittiert, da die Lauf-

strecken dieser Elektronen bei den in Betracht kommenden Feldern weit größer sind als die Dicke der Schicht. Wenn wir annehmen dürfen, daß von den Elektronen, die an eingebauten Cäsiumatomen frei gemacht werden, viele nach außen emittiert werden, sind die hohen Quantenausbeuten besser begreiflich.

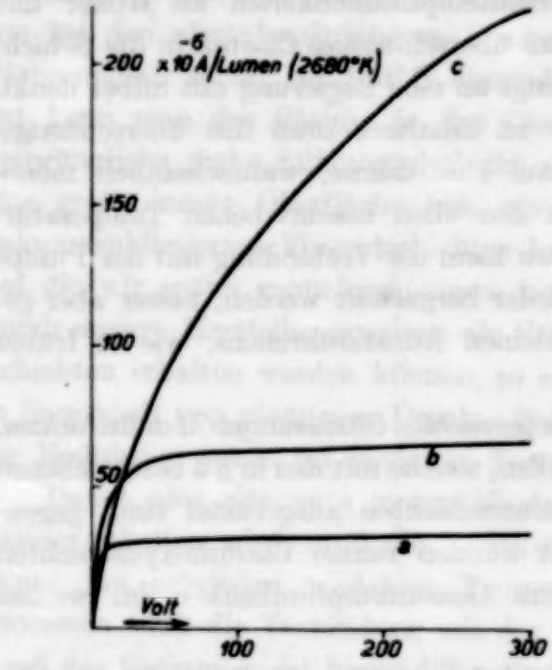


Fig. 2. Stromspannungskurven von einigen Zellen mit Cäsiumoxydschichten mit eingebauten Cs-Atomen.

Die Lichtempfindlichkeit hängt an erster Stelle von der Anzahl der aktiven Adsorptionsstellen ab, welche gerade bei den in dieser Weise hergestellten dicken Schichten groß ist; zweitens aber auch von der Leichtigkeit der Elektronennachlieferung, wodurch bei zu großer Dicke der Oxydschicht die gemessene Lichtempfindlichkeit wieder sinkt.

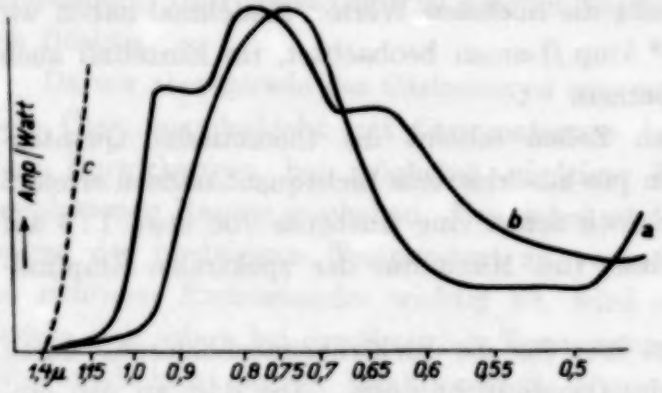


Fig. 3. Spektrale Empfindlichkeit von einigen Kathoden mit gemischten Cs_2—Cs-Schichten.

Eine zu große Dicke der Oxydschicht äußert sich u. a. in einer Zunahme der Spannung, bei welcher Sättigung des Photostromes eintritt. In Fig. 2 sind die Stromspannungscharakteristiken für Photozellen von a) 30 bzw. b) 65 und c) etwa $200 \cdot 10^{-6}$ Amp./Lumen wiedergegeben, welche dies deutlich demonstrieren.

Das Vorhandensein vieler aktiver Stellen an den hier beschriebenen Cäsiumoxydschichten äußert sich überdies in einer größeren Rotverschiebung sowohl der Grenzwellenlänge wie auch des Maximums der spektralen Empfindlichkeit. Die Rotgrenze wurde bei 1,4 μ gefunden (entsprechend einer

Energie von 0,88 Volt), während wir früher bei reinen Cäsiumoxydschichten etwa 1,15 μ gefunden haben. Das früher gemessene Maximum lag bei 6100 Å[1]), während aus Fig. 3 hervorgeht, daß jetzt auch hier eine Rotverschiebung stattgefunden hat. In Fig. 3 ist die spektrale Verteilung der Photoempfindlichkeit von einer Zelle, welche einen Photostrom von $65 \cdot 10^{-6}$ Amp./Lumen im weißen Lichte aufweist, angegeben (Kurve *a*), wobei die Photoströme in Amp./Watt als Funktion der Wellenlänge angegeben sind. Ebenfalls ist die Kurve *b* von einer Zelle mit $200 \cdot 10^{-6}$ Amp./Lumen (im weißen Lichte) angegeben, wobei die Skalenteile so gewählt wurden, daß die Maxima ungefähr dieselbe Höhe erhielten. Die Bedeutung der Nebenmaxima in Kurve *b* sei vorläufig dahingestellt. Die Kurve *c* ist der Verlauf des Stromes in der Nähe der Rotgrenze, wobei die Skalenteile 160 mal vergrößert sind. Die Rotgrenze ist scharf bei 1,4 μ anzunehmen.

§ 8. Ermüdungseffekte bei der Elektronennachlieferung. Wenn Alkalimetallatome, die in ein Salzgitter eingebaut sind, in dem von ihnen hervorgerufenen Absorptionsband belichtet werden, spalten sie Elektronen ab. Aus den bekannten Untersuchungen von Gudden und Pohl[2]) wissen wir, daß diese Elektronen um eine endliche Strecke in das Gitter eindringen und dann an irgendeiner bevorzugten „Lockerstelle" haften bleiben, das gefärbte Salz ist in einen „erregten Zustand" übergeführt. Wenn während dieser Belichtung ein elektrisches Feld angelegt ist, wird dieser Übergang zum erregten Zustand als negativer Anteil des photoelektrischen Primärstromes gemessen. Die in einer neuen Lage hängengebliebenen Elektronen haften ziemlich fest, sie werden durch ein elektrisches Feld von etwa 2000 Volt/cm nicht losgerissen und geben zu einer Raumladung Anlaß.

Diese Raumladung kann auf dreierlei Art aufgehoben werden. Erstens bewegen sich die Elektronen beim Aufbewahren im Dunklen bei Zimmertemperatur im Laufe der Zeit wieder nach den ursprünglichen stabilen Lagen zurück und die aus den eingebauten Alkaliatomen bei der Belichtung entstandenen positiven Ionen werden wieder neutralisiert. Zweitens kann man diese Neutralisierung hervorbringen, indem man den erregten Kristall erhitzt; dabei werden auch wieder die hängengebliebenen Elektronen von den Lockerstellen losgerissen und die Raumladung wird aufgehoben. Drittens kann durch Rot- oder Infrarotbestrahlung der erregte Zustand vernichtet werden. Die an den Lockerstellen ziemlich fest gebundenen

[1]) J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **65**, 489, 1930.
[2]) B. Gudden u. R. W. Pohl, ebenda **31**, 651, 1925.

Elektronen rufen nämlich eine neue Absorptionsbande hervor[1]). Werden sie in dieser Bande bestrahlt, so werden sie frei gemacht und neutralisieren wieder die vorher aus den eingebauten Atomen entstandenen Alkaliionen.

Wir müssen nun erwarten, daß die obengenannte Erregung auch im Falle der gemischten, lichtelektrisch leitenden, dicken Silber-Cäsiumoxyd-Cäsiumschichten eine Rolle spielen wird, und zwar dürfen wir annehmen, daß die dabei auftretenden Raumladungen einen ziemlich hohen Wert annehmen können, da hier die Anzahl der Lockerstellen und auch die Anzahl der eingebauten Fremdatome (Ag und Cs) groß ist. Das Auftreten einer solchen Raumladung hat dann zur Folge, daß die Nachlieferung der Elektronen durch die Schicht nach der emittierenden Oberfläche hin behindert wird, wodurch wieder der stationäre Photostrom herabgesetzt wird.

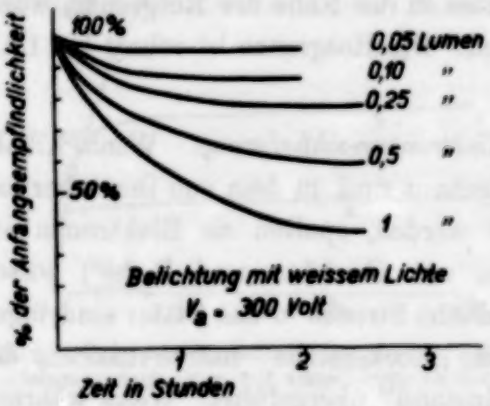


Fig. 4. Abhängigkeit der Ermüdung von der Lichtintensität.

In der Tat zeigt es sich, daß viele der hochempfindlichen Zellen mit diesen Cäsiumoxyd-Cäsium-zwischenschichten während einer Photostromlieferung im weißen Lichte einen Abfall der Stromausbeute erleiden. Während die Empfindlichkeit in nichtgebrauchtem Zustande auch im Lichte konstant bleibt, fällt sie augenblicklich, sobald man die Zelle einen Photostrom liefern läßt. Dies Abfallen ist um so größer, wenn eine stärkere Belichtung angewendet wird, also wenn der Stromdurchgang größer ist, wie man es deutlich aus Fig. 4 sieht, wo der prozentuelle Abfall bei verschiedenen Belichtungen, an einer und derselben Zelle gemessen, angegeben ist. Die Neigung der Abfallkurven wird bei fortschreitender Zeit kleiner und man erreicht bei jeder Belichtung einen stationären Endwert, wo also zwischen den emittierten Photoelektronen und den durch die Schicht hindurch nachgelieferten Elektronen Gleichgewicht herrscht. Daß dieser stationäre Endstrom doch einen erheblichen Wert aufweist und noch größer ist als die früher von uns an Zellen mit dünnen Zwischenschichten (von etwa 5 bis 50 Å Dicke) gemessenen Photoströme, weist darauf hin, daß doch eine beträchtliche Neutralisierung der bei der Photoionisierung der Cäsiumatome auf und in der Schicht sich bildenden positiven Ionen stattfindet.

[1]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **68**, 721, 1931.

Das Absinken des Photostromes besagt aber, daß nicht alle entstandenen Ionen sofort neutralisiert werden. An der Oberfläche ist dadurch immer eine gewisse Anzahl Cäsiumionen statt -atomen adsorbiert. Nicht nur wird dadurch die Zahl der emittierbaren Elektronen herabgesetzt, auch wird die für jedes Elektron zu leistende Arbeit vergrößert. Im Lichte

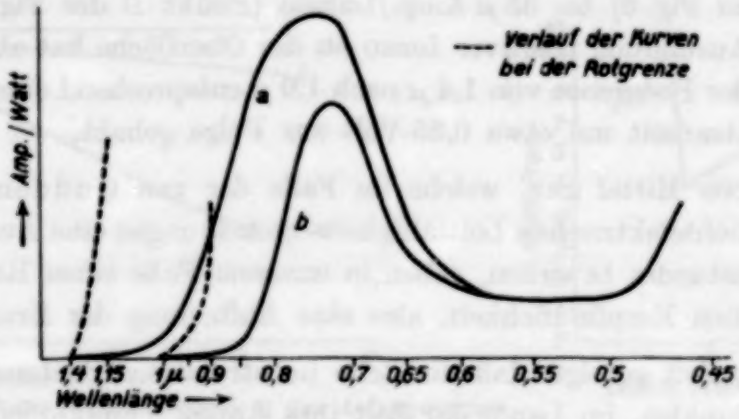


Fig. 5. Spektrale Empfindlichkeit.
a) Vor der Ermüdung. b) Nach einer Ermüdung.

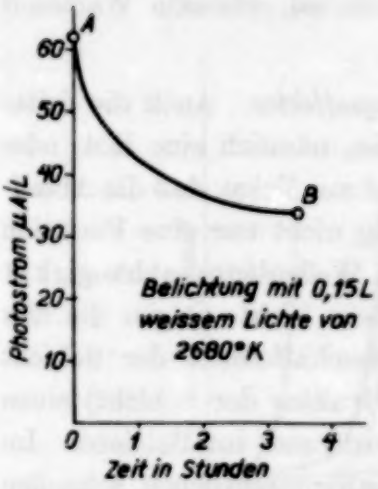


Fig. 6. Ermüdung der Kathode von Fig. 5.

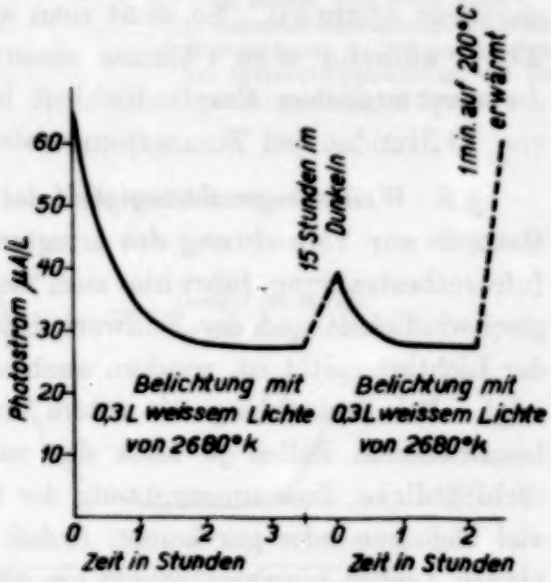


Fig. 7. Erholung bei Zimmertemperatur und 200° C.

unserer früheren Arbeit[1]) über den Primärprozeß bei dieser lichtelektrischen Emission ist es klar, daß eine Ausbildung von positiven Ladungen eine Verschiebung der langwelligen Grenze der Photoemission nach kürzeren Wellenlängen zur Folge haben muß. Dies wird nun auch gefunden. In

[1]) J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **73**, 192, 1931.

Fig. 5 stellt Kurve *a* die spektrale Verteilung der Photoemission einer ganz frischen Zelle vor, während Kurve *b* die spektrale Verteilung der Photoemission bei derselben Zelle gibt, nachdem sie $3^1/_2$ Stunden bei einer Beleuchtung von 0,15 Lumen Strom geliefert hatte und die Gesamtemission im weißen Lichte von dem ursprünglichen Wert von 63 μ Amp./Lumen (Punkt *A* in Fig. 6) bis 35 μ Amp./Lumen (Punkt *B* der Fig. 6) gefallen war. Die Ausbildung positiver Ionen an der Oberfläche hat also eine Verschiebung der Rotgrenze von 1,4 μ nach 1,0 μ entsprechend einer Erhöhung der Austrittsarbeit um etwa 0,35 Volt zur Folge gehabt.

Dieselben Mittel nun, welche im Falle der von Gudden und Pohl studierten lichtelektrischen Leitfähigkeitserscheinungen eine Aufhebung des erregten Zustandes bewirken, geben in unserem Falle einen Rückgang zur ursprünglichen Empfindlichkeit, also eine Aufhebung der Ermüdung.

So hat sich gezeigt, daß die Zelle im stromlosen Zustande, vorzugsweise im Dunklen, im Laufe der Zeit ihre Anfangsempfindlichkeit wieder erreicht. Weiter kann man auch diese Wartezeit durch eine Erwärmung ungemein abkürzen. So sieht man aus Fig. 7, daß eine Erwärmung auf 200° C während etwa 1 Minute einen schon viel stärkeren Anstieg, nach der ursprünglichen Empfindlichkeit hin, ergeben hat, als eine Wartezeit von 15 Stunden bei Zimmertemperatur.

§ 9. Wellenlängenabhängigkeit des Ermüdungseffektes. Auch die dritte Methode zur Vernichtung des erregten Zustandes, nämlich eine Rot- oder Infrarotbestrahlung, führt hier zum Ziel. Dies hat zur Folge, daß die Abfallgeschwindigkeit und der Endwert der Ermüdung nicht nur eine Funktion der Lichtintensität ist, sondern auch eine starke Wellenlängenabhängigkeit zeigt. Bei Bestrahlung mit rotem und infrarotem Lichte zeigen die hier beschriebenen Zellen je nach der zufälligen Beschaffenheit der Schicht (Schichtdicke, Zusammensetzung der Schicht, Struktur der Schicht) einen viel kleineren oder gar keinen Abfall des Photostromes im Betriebe. Im blauen Lichte hingegen zeigen sie alle einen außerordentlichen schnellen und starken Abfall. Der Abfall im weißen Lichte ist natürlich eine Folge der Superposition der verschiedenen Wellenlängenbereiche. In Fig. 8 sind die gemessenen Abfallkurven hinter verschiedenen Lichtfiltern, wie sie an einer und derselben Zelle gemessen worden sind, wiedergegeben. Wenn eine Zelle durch Bestrahlung und Stromlieferung mit blauem Licht in einen stark ermüdeten Zustand gebracht worden ist, zeigt sie nachher bei Belichtung mit rotem Licht wieder einen Anstieg der Empfindlichkeit, und zwar viel stärker, als durch einfaches Abwarten hervorgerufen wird.

Wie Fig. 9 zeigt, ist dieser Anstieg sogar während einer Stromlieferung vorhanden.

Verschiedene Zellen zeigen noch individuelle Unterschiede in der Neigung der Abfallkurven und in den Endwerten der Ermüdung. Das ganze Verhalten ist hier natürlich viel komplizierter als bei den verhältnis-

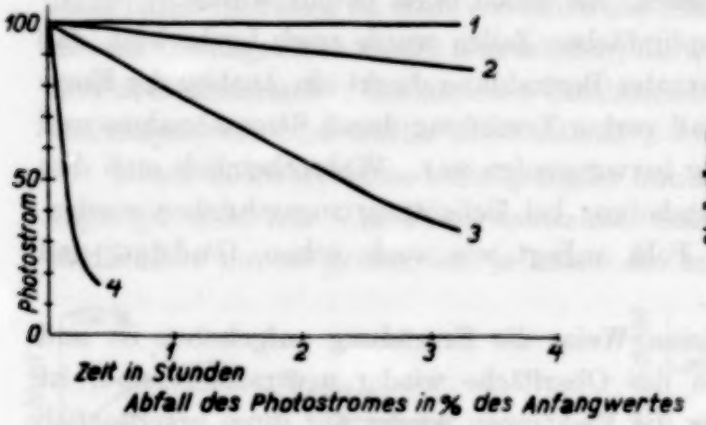


Fig. 8. Wellenlängenabhängig des Ermüdungseffektes. Belichtung durch 1: Wrattenfilter „infrared", 2: Wrattenfilter *F* (rot), 3: Wrattenfilter *B* (grün), 4: Wrattenfilter *C* (blau). Anfangsstrom in jedem Falle der gleiche.

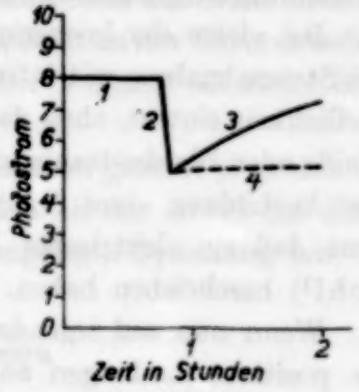


Fig. 9. Ermüdung und Erholung im blauen und roten Lichte. 1: Infraroteinstrahlung, 2: Blaueinstrahlung, 3: Erholungseffekt bei Infraroteinstrahlung, 4: Erholungseffekt im Dunkeln.

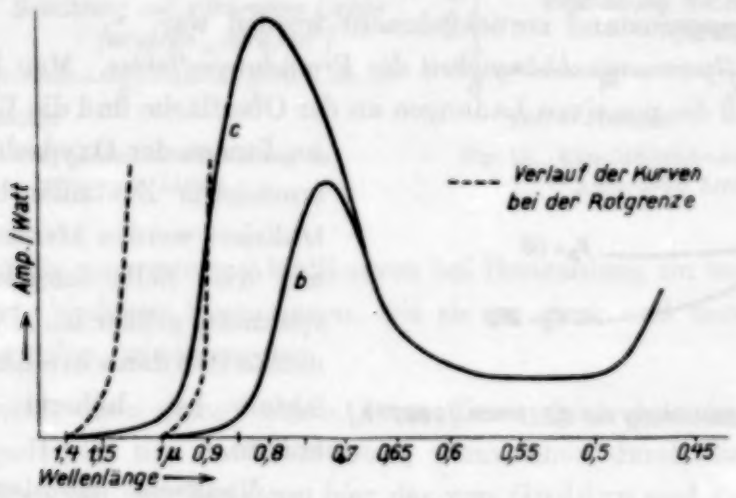


Fig. 10. Spektrale Empfindlichkeit.
b) Nach Ermüdung. c) Nach Erholung.

mäßig noch einfachen Systemen, an welchen Gudden und Pohl ihre fundamentalen Beobachtungen gemacht haben, nicht nur dadurch, daß die Schichten individuelle Unterschiede zeigen, sondern auch dadurch, daß wir hier die Vorgänge nur an dem äußeren Photoeffekt, also nur indirekt, verfolgen können und auch, weil die Ströme viel größer sind. Die Er-

scheinungen müssen hier eben bei ziemlich großen Strömen studiert werden, da die verhältnismäßig gute Leitfähigkeit (lichtelektrische und gewöhnliche Elektronenleitung, gegebenenfalls auch noch elektrolytische Leitung, siehe § 10, zusammen) dieser dünnen Schichten die Nachlieferung bei Abnahme kleiner Photoströme so gut erfolgen läßt, daß dabei noch keine Abfallserscheinungen gefunden werden, wie schon oben betont wurde.

Bei vielen der hochempfindlichen Zellen wurde noch beobachtet, daß bei Stromabnahme mit infraroter Bestrahlung direkt ein Anstieg der Empfindlichkeit eintrat, ohne daß vorher Ermüdung durch Stromabnahme und Weiß- oder Blaubestrahlung hervorgerufen war. Wahrscheinlich muß dies der Ausbildung einer Raumladung bei Belichtung zugeschrieben werden, ohne daß ein elektrisches Feld anliegt, wie auch schon Gudden und Pohl[1]) beschrieben haben.

Wenn nun auf irgendeine Weise die Ermüdung aufgehoben ist und die positiven Ladungen an der Oberfläche wieder neutralisiert sind, ist auch die Austrittsarbeit für die Elektronen wieder auf ihren ursprünglich niedrigen Wert herabgesetzt, wie es beispielsweise aus Fig. 10 hervorgeht, wo die spektrale Empfindlichkeit einer Zelle angegeben ist (Kurve *c*), die nach einer Ermüdung, wobei die Rotgrenze auf 1,0 μ gekommen war (Kurve *b* = Kurve *b* von Fig. 5), durch eine kurze Erhitzung wieder in ihren Ausgangszustand zurückgebracht worden war.

§ 10. Spannungsabhängigkeit des Ermüdungseffektes. Man könnte nun denken, daß die positiven Ladungen an der Oberfläche und die Raumladung im Innern der Oxydschicht in dem ermüdeten Zustande besser neutralisiert werden können, wenn die an die Zelle angelegte Hilfsspannung größer ist. Dieser Effekt müßte sich dann in einem kleineren Abfall bei höherer Spannung äußern.

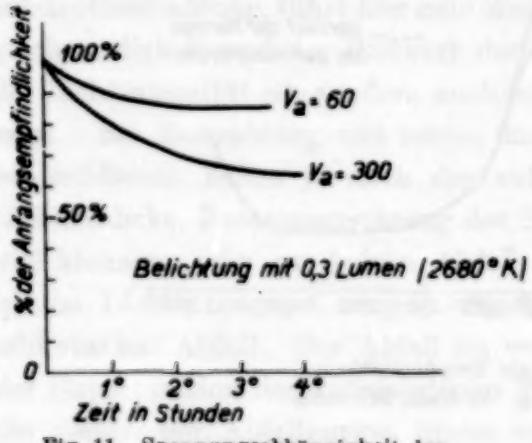


Fig. 11. Spannungsabhängigkeit des Ermüdungseffektes.

Vielleicht ist dieser Effekt wohl vorhanden, er wird aber völlig überdeckt durch einen anderen, der eine entgegengesetzte Wirkung ausübt. Die positiven Cäsiumionen an der Oberfläche werden nämlich durch das elektrische Feld nach innen gezogen, es findet eine Ionenwanderung, also

[1]) B. Gudden u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **31**, 651, 1925.

eine elektrolytische Leitung statt. Dieser Ionentransport durch die Schicht hindurch, der erst einsetzen kann, wenn sich positive Ionen an der Oberfläche befinden, bewirkt eine Verarmung der Oberfläche an Cäsiumionen und indirekt dadurch auch von Cäsiumatomen, wodurch wieder der äußere Photostrom abnimmt. Auch diese Komponente des Abfalls führt zu einem stationären Endwert, da doch von innen aus Atome nach außen diffundieren um das Gleichgewicht wieder herzustellen; die zuletzt an der Silberunterlage sich neutralisierenden Cäsiumionen (kathodischer Vorgang bei dieser Salzelektrolyse) ersetzen wieder diese Atome[1]).

Dieser elektrolytische Durchgang ist nun um so größer, je größer das angelegte Feld ist. Die Folge davon ist, daß auch der Abfall der Empfindlichkeit um so größer ist, je höher die angelegte Spannung ist. In

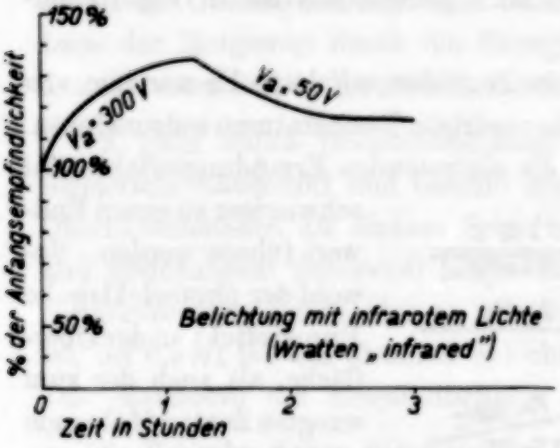


Fig. 12. Empfindlichkeitsänderung bei infrarotem Lichte.

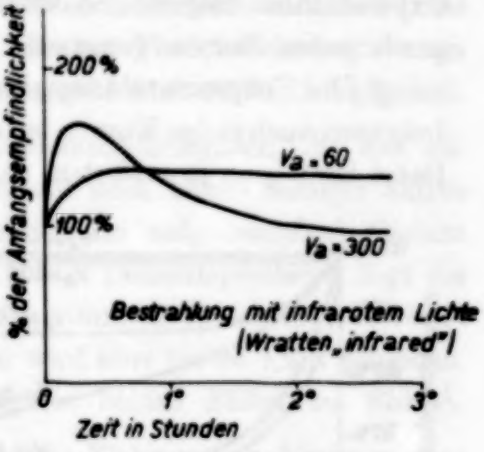


Fig. 13. Empfindlichkeitsänderung bei infrarotem Lichte.

Fig 11 sind die gemessenen Abfallkurven bei Bestrahlung im weißen Lichte und bei verschiedenen Spannungen, wie sie an einer und derselben Zelle gemessen wurden, wiedergegeben.

Wie schon oben gesagt wurde, kann dieser elektrolytische Anteil des Ermüdungseffektes nur dann auftreten, wenn schon durch die in § 9 behandelte Erregung (wir benutzen hier das von Gudden und Pohl für den ähnlichen Effekt bei der reinen lichtelektrischen Leitung eingeführte Wort) eine gewisse Anzahl positive Cäsiumionen an der Oberfläche bleibt, ohne neutralisiert zu werden. Wenn also mit rotem oder infrarotem Licht bestrahlt wird, tritt auch dieser Effekt nicht auf und unter diesen Umständen

[1]) Die Cäsiumionen brauchen dabei nicht völlig bis an das Kathodengrundmetall zu wandern, da sie schon vorher, wenn sie sich in kurzem Abstande befinden, durch kalte Emission Elektronen aus dem Metall ziehen.

wurde bisweilen gar kein Abfall bei höherer Spannung oder sogar eine Steigerung der Empfindlichkeit bei 300 Volt und eine kleine Abnahme bei 50 Volt festgestellt. Diese letzte Erscheinung deutet darauf hin, daß doch der leichteren Neutralisierung bei höheren Spannungen, die im Anfang dieses Paragraphen angedeutet wurde, eine gewisse Bedeutung zukommt. Zur Illustrierung werden die an einigen Zellen mit infrarotem Licht gefundenen Kurven in Fig. 12 wiedergegeben. Die Empfindlichkeitszunahme bei infraroter Bestrahlung und 300 Volt Spannung deutet hier wieder, wie schon in § 9 erwähnt wurde, auf eine Beseitigung einer schon vorhandenen Raumladung. Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß diese verwickelten Verhältnisse besonders noch dadurch kompliziert werden, daß auch die verschiedenen Zellen noch individuelle Unterschiede in ihren Oxydschichten zeigen. So wurden auch gelegentlich die in Fig. 13 aufgezeichneten Kurven gemessen.

§ 11. Temperaturabhängigkeit des Ermüdungseffektes. Es war nun von Interesse, auch einige Kurven bei sehr niedrigen Temperaturen aufzunehmen. Dabei kann man ja erwarten, daß die eintretenden Ermüdungseffekte viel schwieriger zu einem Endwert führen werden. Sowohl der photoelektrische Primäreffekt an der Oberfläche, als auch der zum erregten Zustand führende innere photoelektrische Primäreffekt sind bekanntlich weitgehend temperaturunabhängig. Auch werden die positiven Ionen, die sich bei diesen Prozessen bilden, nach innen gezogen werden, wenn auch vielleicht schwieriger als bei gewöhnlicher Temperatur. Die beiden Prozesse aber, die bei gewöhnlicher Temperatur ein dynamisches Gleichgewicht mit den Ermüdungsprozessen anstreben, also das Losreißen der hängengebliebenen Elektronen (nicht aber der Anteil, der durch Lichtabsorption frei gemacht wird) und die Zurückdiffusion der neutralisierten Cäsiumatome, sind stark unterdrückt.

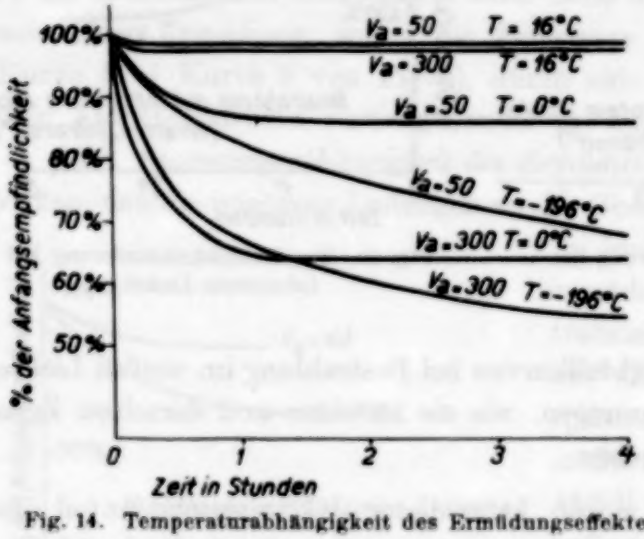


Fig. 14. Temperaturabhängigkeit des Ermüdungseffektes.

Diese Temperaturabhängigkeit wurde an einer Zelle studiert, die bei einer erheblichen Empfindlichkeit von $30 \cdot 10^{-6}$ Amp./Lumen (2680° K)

doch einen verhältnismäßig geringen Empfindlichkeitsabfall bei Zimmertemperatur aufwies. Wie nun Fig. 14 zeigt, wird aber bei Belichtung im weißen Lichte bei 0° C wieder ein sehr merklicher Abfall gemessen, der auch um so größer ist, je höher die angelegte Spannung war. Während nun die bei 0° C aufgenommenen Kurven ziemlich schnell einen Grenzwert erreichen, zeigen die bei — 196° C (flüssiger Stickstoff) einen stetigen Abfall. Auch hier ist der Abfall bei 300 Volt größer als bei 50 Volt, obwohl das Verhältnis kleiner ist als bei 0° C, was vielleicht darauf hindeutet, daß bei — 196° C der elektrolytische Teil des Abfalls schon stark vermindert ist.

Zusammenfassung.

1. Bei dem äußeren photoelektrischen Effekt an Alkaliatomen, die an negativen Oberflächenionen von Salzschichten adsorbiert sind, wird die Lage der Rotgrenze durch die Energie, die zur Photoionisierung der an den aktivsten Stellen der Oberfläche adsorbierten Atome nötig ist, gegeben.

2. Sehr dünne (monomolekulare) Cäsiumoxydschichten, die aus adsorbiertem Sauerstoft und Cäsium hergestellt sind, haben weniger aktive Oberflächenstellen als dickere Schichten, die aus aufgedampftem Cäsium und gasförmigem Sauerstoff hergestellt sind. Dementsprechend liegt die Rotgrenze für Cäsium, das an diesen sehr dünnen Schichten adsorbiert ist, bei 0,9 μ; bei den dickeren Schichten wird aber bis zu 1,2 μ gefunden. Das Maximum der Empfindlichkeit liegt in beiden Fällen bei 6100 Å.

3. Bei sehr dicken Salzschichten wird die Elektronennachlieferung zur Neutralisierung der beim Primärprozeß entstandenen Ionen, durch die Schicht hindurch, stark behindert.

4. Diese Elektronennachlieferung kann verbessert werden, indem die Salzschichten, durch Einbau von Alkaliatomen, lichtelektrisch leitend gemacht werden.

5. Dieser Einbau kann durch Erhitzen der Salzschicht in Alkalidampf geschehen; dabei dringen Alkaliatome in das Gitter hinein und werden weitere Alkaliatome an die Salzoberfläche adsorbiert.

6. Damit die Größe der Oberfläche der stark adsorbierenden Salzschichten durch diese Erhitzung nicht zu viel heruntergesetzt wird, muß die Erhitzung bei möglichst niedriger Temperatur erfolgen.

7. Der Einbau der Alkaliatome geht viel leichter und bei niedrigerer Temperatur vor sich, wenn das Salzgitter schon stark gestört ist, beispielsweise von Fremdmetallatomen durchsetzt ist.

8. Die von vielen Fremdatomen homogen durchsetzten Salzschichten können leicht durch eine Verdampfung mit doppeltem chemischen Umsatz, wie in § 4 beschrieben wurde, hergestellt werden.

9. Photo-elektrische Kathoden, bei denen Cäsiumatome an mit Fremdatomen und Cäsiumatomen durchsetzten BaF_2-Schichten adsorbiert sind, geben größere Photoströme pro eingestrahlte Lichtenergieeinheit, als wenn die Cäsiumatome an reinen BaF_2-Schichten adsorbiert sind.

10. Durch die bessere Elektronennachlieferung durch die Salzschicht hindurch hat, im Gegensatz zum Verhalten bei reinen Salzschichten, selbst bei ziemlich dicken Schichten, der Photostrom schon bei kleinen Spannungen einen Sättigungswert erreicht.

11. Cäsiumoxydschichten, die mit Silberatomen und, worauf es gerade ankommt, mit Cäsiumatomen durchsetzt sind, können durch Reduktion von Silberoxydschichten hergestellt werden, wobei man überschüssiges Cäsium hineindiffundieren läßt.

12. Dabei muß die Erhitzung im abgeschlossenen Raume vorgenommen werden und nicht während des Evakuierens, da sonst das Cäsium fortsublimiert, statt hineinzudiffundieren.

13. Der Temperaturempfindlichkeit des Cäsiumoxyds wegen und ebenfalls um einer Sinterung und Oberflächenverkleinerung vorzubeugen, muß die Erhitzung bei möglichst niedriger Temperatur und möglichst kurz vorgenommen werden.

14. Dickere Cäsiumoxyd-Cäsiumschichten (etwa 100 Moleküle dick), die in dieser Weise hergestellt sind, zeigen eine so gute Elektronennachlieferung, daß mit ihnen hergestellte Photokathoden schon bei ziemlich niedrigen Spannungen (50 bis 60 Volt) einen gesättigten Photostrom geben.

15. Die gesamte Lichtempfindlichkeit dieser Photokathoden ist gegenüber der an früheren, mit Cs_2O-Schichten hergestellten Photokathoden gefundenen sehr gesteigert. Es wurden Werte bis zu $200 \cdot 10^{-6}$ Amp./Lumen (2680^0 K) gemessen.

16. Die hohe Quantenausbeute läßt vermuten, daß nicht nur die von den an der Außenseite adsorbierten Cäsiumatomen stammenden Photoelektronen, sondern auch die von mehr nach innen sich befindenden Cäsiumatomen herrührenden Photoelektronen zum Photostrom beitragen.

17. Das Vorhandensein sehr aktiver Oberflächenstellen bei diesen stark gestörten Cäsiumoxyd-Cäsiumschichten äußert sich in einer gegenüber früher nach Rot verschobenen Grenzwellenlänge (1,4 μ).

18. Indem die lichtelektrisch leitende Cäsiumoxyd-Cäsiumschicht bei Bestrahlung in einen erregten Zustand übergeführt wird, wird die Elek-

tronennachlieferung behindert, wodurch die Empfindlichkeit der Photokathode abnimmt (Ermüdungseffekt).

19. Dieser Empfindlichkeitsabfall, der um so größer ist, je stärker belichtet wird, führt bei jeder Belichtung zu einem stationären Endwert.

20. Durch die Ausbildung positiver Ladungen an den Oberflächen ist die Grenzwellenlänge im ermüdeten Zustand um einen gewissen Betrag nach kürzeren Wellenlängen verschoben.

21. Die Ermüdung kann durch eine kurze Erwärmung wieder rückgängig gemacht werden; auch bei gewöhnlicher Temperatur kehrt die ursprüngliche Empfindlichkeit langsam zurück.

22. In Übereinstimmung mit dem bei gefärbten, lichtelektrisch leitenden Kristallen bekannten Verhalten zeigt der Ermüdungseffekt eine starke Wellenlängenabhängigkeit, indem durch rotes oder infrarotes Licht keine, durch blaues Licht eine starke Empfindlichkeitsabnahme erfolgt.

23. Der Ermüdungseffekt zeigt auch eine starke Spannungsabhängigkeit, indem z. B. bei 300 Volt die Empfindlichkeitsabnahme größer ist als bei 50 Volt.

24. Dies weist auf einen elektrolytischen Beitrag zur Ermüdung hin, indem die sich bildenden Cäsiumionen nach innen gezogen werden, wodurch die Oberfläche verarmt.

25. Im roten oder infraroten Lichte ist öfters die Spannungsabhängigkeit umgekehrt. Die Ionenbewegung setzt erst ein, wenn durch unvollkommene Elektronennachlieferung nicht alle Cäsiumionen an der Oberfläche neutralisiert werden.

26. Bei kleiner Belichtung, niedriger Spannung und nötigenfalls noch rotem Lichte, findet keine Photostromabnahme statt.

27. Messungen bei niedrigeren Temperaturen stehen mit dem entwickelten Bilde im Einklang.

Eindhoven, 14. Dezember 1931.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Die stationäre Geschwindigkeitsverteilung von in einem elektrischen Felde diffundierenden Elektronen.

Von **M. Didlaukis** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. Januar 1932.)

Die stationäre Geschwindigkeitsverteilung von im elektrischen Felde diffundierenden Elektronen wird auf einfache Art näherungsweise berechnet und mit der von Druyvesteyn angegebenen und der Maxwellschen Verteilung verglichen.

Einleitung. Für die Beurteilung der sogenannten indirekten Methoden zur Bestimmung der freien Weglänge von Elektronen in Gasen und insbesondere für die Theorie der Gasentladungen ist es von Wichtigkeit, die stationäre Energieverteilung der Elektronen bei der Diffusion in äußeren Feldern zu kennen. Eine solche Verteilung ist bereits von M. J. Druyvesteyn[1]) angegeben, wir erhalten auf eine einfachere Weise eine ganz ähnliche Verteilung. Die Rechnungen stützen sich also gegenseitig. Die freie Weglänge der Elektronen ist dabei allerdings zunächst ebenso wie bei Druyvesteyn als geschwindigkeitsunabhängig vorausgesetzt, was ja im allgemeinen nicht mit der Wirklichkeit übereinstimmt (Ramsauereffekt). Die Stöße sind als elastisch angenommen.

1. Gang der Rechnung. Eine physikalische Größe $E(t)$ sei zeitlichen „unregelmäßigen" Schwankungen um einen Wert E_0 unterworfen, also $E = E_0 + \varepsilon$, wobei nicht notwendig $\bar{\varepsilon} = 0$. Wir benutzen den bereits früher[2]) beschrittenen Weg, die Verteilung der Wahrscheinlichkeiten $w(\varepsilon)\,d\varepsilon$ für die verschiedenen ε zu berechnen mit Hilfe der Wahrscheinlichkeiten $\Omega(\varepsilon, \eta)\,d\eta$ dafür, daß die Schwankung in einem bestimmten Augenblick η beträgt, wenn sie vor einem bestimmten Zeitintervall Δt gerade ε betrug. Der Übergang zu $w(\varepsilon)\,d\varepsilon$ geschieht dann folgendermaßen:

1. Thermodynamisches Gleichgewicht. Hier sind die Schwankungsvorgänge reversibel, daher gilt die Gleichung

$$w(\varepsilon)\,\Omega(\varepsilon, \eta) = w(\eta)\,\Omega(\eta, \varepsilon). \tag{1}$$

---

[1]) M. J. Druyvesteyn, Physica **10**, 61, 1930.
[2]) M. Didlaukis, Ann. d. Phys. **5**, 221, 1930.

Das liefert z. B.

$$w(\varepsilon) = w(0)\frac{\Omega(0,\varepsilon)}{\Omega(\varepsilon,0)}, \tag{2}$$

was zur Berechnung von $w(\varepsilon)$ aus $\Omega(\varepsilon,\eta)$ dienen kann.

2. Stationärer Zustand. Hier braucht (1) nicht zu gelten, sondern die verschiedenen ε-Werte können auch vorzugsweise in irgendeinem Zyklus durchlaufen werden[1]). Die auch hier gültige Gleichung

$$\int w(\varepsilon)\,\Omega(\varepsilon,\eta)\,d\eta = \int w(\eta)\,\Omega(\eta,\varepsilon)\,d\eta \tag{3}$$

ist für w eine homogene Integralgleichung zweiter Art. Weiß man z. B., daß w eine Gaußsche Fehlerfunktion mit noch unbekanntem mittlerem Fehlerquadrat ist, so kann man $\overline{\varepsilon^2}$ durch Eingehen in (3) bestimmen.

Zur Berechnung von $\Omega(\varepsilon,\eta)\,d\eta$ muß man auf die Schwankungsvorgänge näher eingehen. Die während Δt erfolgenden Übergänge von der einen Schwankung ε zu einer anderen η sind wohl in allen vorkommenden Fällen die Folge von wenigen Arten von physikalischen Vorgängen, wobei die Beiträge jeder Art ihr (von ε abhängiges) Verteilungsgesetz haben. Beispielsweise kann die eine Art von Vorgängen während des zugrunde gelegten Δt eine Zunahme von E um $a(\varepsilon)+\alpha$ bewirken mit $\bar{\alpha}=0$, eine zweite eine Abnahme um $b(\varepsilon)+\beta$ mit $\bar{\beta}=0$. Vorausgesetzt, man kennt die mittleren Änderungen $a(\varepsilon)$ und $b(\varepsilon)$ und die Verteilungsfunktionen ihrer Schwankungen $w(\alpha)\,d\alpha = f(\alpha)\,d\alpha$ und $w(\beta)\,d\beta = \varphi(\beta)\,d\beta$ und sind keine weiteren Arten von Vorgängen vorhanden, so berechnet sich daraus $\Omega(\varepsilon,\eta)\,d\eta$ folgendermaßen: Für ein gewünschtes η muß gelten:

$$\eta-\varepsilon = a(\varepsilon)+\alpha-b(\varepsilon)-\beta. \tag{4}$$

Für ein gewünschtes η (bei festem ε) ist also β eine Funktion von α. Alle Wertepaare α und β, für die diese Beziehung erfüllt ist, liefern einen Übergang $\varepsilon\to\eta$ mit der Wahrscheinlichkeit $f(\alpha)\,\varphi(\beta(\alpha))\,d\alpha$. Daraus folgt

$$\Omega(\varepsilon,\eta)\,d\eta = \int f(\alpha)\,\varphi(\beta(\alpha))\,d\alpha. \tag{5}$$

Für mehr als zwei Arten von Vorgängen gilt Entsprechendes.

2. Die „Gleichgewichtsenergie" bei der Diffusion. Die Wanderungsgeschwindigkeit c der Elektronen von der Agitationsgeschwindigkeit v im elektrischen Felde F ist

$$c = \frac{Fe\lambda}{mv}. \tag{6}$$

[1]) Vgl. das in Abschnitt 6 angegebene Beispiel.

(e Elementarladung, λ mittlere freie Weglänge, m Elektronenmasse). Es gibt eine Geschwindigkeit v_0, für die der während der mittleren Flugzeit zwischen zwei Stößen λ/v_0 im Felde eintretende mittlere Energiegewinn $Fec_0\frac{\lambda}{v_0}$ gleich ist dem mittleren Energieverlust $E_0 f$ pro Stoß. $f \approx 2m/M$ ist also $\ll 1$. (M = Masse eines Gasteilchens). Die aus

$$Fec_0\frac{\lambda}{v_0} = E_0 f \tag{7}$$

sich ergebende „Gleichgewichtsenergie" sei das E_0 des vorigen Abschnittes. Wegen $v \sim \sqrt{E}$ gilt $v = v_0\sqrt{\frac{E_0+\varepsilon}{E_0}}$. Für die Diffusionskonstante $D = \frac{v\lambda}{3}$ gilt dann ebenfalls $D = D_0\sqrt{\frac{E_0+\varepsilon}{E_0}}$, entsprechend $c = c_0\sqrt{\frac{E_0}{E_0+\varepsilon}}$.

3. Berechnung von $w(\alpha)\,d\alpha$. Der mittlere in Feldrichtung während Δt zurückgelegte Weg ist $\bar{x} = c\,\Delta t$. Dann ist die Zunahme von E während Δt

$$Fex = Fec\,\Delta t + \alpha = a(\varepsilon) + \alpha.$$

Bekanntlich[1]) lautet die Wahrscheinlichkeit, daß ein unter Einfluß einer konstanten Kraft stehendes Teilchen, welches ursprünglich vom Punkte $x = 0$ ausgegangen war, sich nach Ablauf der Zeit Δt zwischen den Abszissen x und $x + dx$ befindet:

$$w(x)\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D\,\Delta t}}\,e^{-\frac{(x-c\,\Delta t)^2}{4D\,\Delta t}}\,dx. \tag{8}$$

Also ist

$$w(\alpha)\,d\alpha = \frac{1}{2\sqrt{\pi F^2 e^2 D\,\Delta t}}\,e^{-\frac{\alpha^2}{4F^2e^2D\,\Delta t}}\,d\alpha. \tag{9}$$

Wir haben so gerechnet, als ob D während des Diffusionsprozesses im Verlauf von Δt für alle Elektronen denselben Wert $D(\varepsilon)$ behielte wie am Anfang. Genau genommen hängt aber D auch von α ab. Wir kommen darauf noch später zurück.

4. Berechnung von $w(\beta)\,d\beta$. Die Zahl der Stöße während Δt sei $\frac{v}{\lambda}\Delta t + \gamma$. Dann ist der Verlust von E während Δt

$$Ef\left(\frac{v}{\lambda}\Delta t + \gamma\right) = b(\varepsilon) + \beta.$$

---

[1]) M. von Smoluchowski, Ann. d. Phys. **48**, 1103, 1915.

Da die Stöße unabhängig voneinander erfolgen sollen, ist für die Schwankung γ der Zahl der während Δt erfolgenden Stöße um ihren Mittelwert, wenn dieser Mittelwert nicht zu klein ist, das Gaußsche Fehlergesetz mit normaler Dispersion maßgebend, also

$$w(\gamma)\,d\gamma = \text{const}\,e^{-\frac{\gamma^2\lambda}{2v\Delta t}}d\gamma,$$

demnach

$$w(\beta)\,d\beta = \text{const}\cdot e^{-\frac{\beta^2\lambda}{2E^2f^2v\Delta t}}d\beta.$$

5. Berechnung von $\Omega(\varepsilon,\eta)\,d\eta$. In der weiteren Rechnung werden wir kraß $\beta = 0$ setzen; denn die Schwankungen β der Energieverluste infolge der Schwankungen der Stoßzahlen sind zu vernachlässigen gegen die Schwankungen α der Energiegewinne im Felde infolge der Unregelmäßigkeiten der Diffusionsbewegung. Es ist nämlich $\overline{\beta^2} \ll \overline{\alpha^2}$. Beweis:

$$\overline{\alpha^2} = 2F^2e^2D\Delta t = \frac{4}{3}E_0^2f\frac{v}{\lambda}\Delta t$$

wegen (7) und (6).

$$\overline{\beta^2} = E^2f^2\frac{v}{\lambda}\Delta t,$$

was wegen $f \ll 1$ sehr klein gegen $\overline{\alpha^2}$ ist. Dann lautet (4)

$$\eta - \varepsilon = a + \alpha - b = Fec\Delta t + \alpha - Ef\frac{v}{\lambda}\Delta t.$$

Da es sich um den Übergang $\varepsilon \to \eta$ handelt, wollen wir, um der Wirklichkeit näher zu kommen, in c, E und v nicht ε, sondern den Mittelwert von ε und η einsetzen, also

$$\eta - \varepsilon = Fec_0\sqrt{\frac{E_0}{E_0+\frac{\varepsilon+\eta}{2}}}\Delta t + \alpha - \left(E_0+\frac{\varepsilon+\eta}{2}\right)f\frac{v_0}{\lambda}\sqrt{\frac{E_0+\frac{\varepsilon+\eta}{2}}{E_0}}\Delta t$$

$$= \alpha - \frac{E_0+\frac{\varepsilon+\eta}{4}}{\sqrt{E_0\left(E_0+\frac{\varepsilon+\eta}{2}\right)}}f\frac{v_0}{\lambda}\Delta t(\varepsilon+\eta) = \alpha - \delta(\varepsilon,\eta)(\varepsilon+\eta).$$

Da $w(\beta)\,d\beta$ nur für $\beta = 0$ von Null verschieden sein soll, lautet (5) in diesem Falle

$$\Omega(\varepsilon,\eta) = w\left(\alpha(\varepsilon,\eta)\right),$$

also, wegen (9)

$$\Omega(\varepsilon,\eta) = \text{const}\,e^{-\frac{(\eta(1+\delta)-\varepsilon(1-\delta))^2}{4F^2e^2D\Delta t}}.$$

Hier wird D gemäß einer früheren Bemerkung einen Wert zwischen $D(\varepsilon)$ und $D(\eta)$ darstellen; wir wollen also $D = D_0 \sqrt{\frac{E_0 + \frac{\varepsilon+\eta}{2}}{E_0}}$ setzen.

6. Übergang zu $w(\varepsilon)\,d\varepsilon$. Wir sind der Ansicht, daß (2) auch hier zum mindesten stark angenähert gültig ist. Man kann sich Fälle ausdenken, wo (2) gewiß nicht gilt, wo also eine gewisse zyklische Durchlaufung von ε-Werten bevorzugt wird. Aber dann ist wohl immer ein besonderer Grund dafür vorhanden, z. B. wenn der Verlust der gesamten Energie immer nach Erreichen einer kritischen Energie E_1 und nur dann stattfände. Dann wäre $\Omega(E_1 - \vartheta,\ E_1 - 2\vartheta) \ll \Omega(E_1 - 2\vartheta,\ E_1 - \vartheta)$ (ϑ ein sehr kleiner Energiebetrag). Also wäre, da $w(E_1 - \vartheta) \approx w(E_1 - 2\vartheta)$, (2) hier nicht gültig. In unserem Falle liegt für die Bevorzugung eines derartigen Kreislaufes kein Grund vor. Die Wahrscheinlichkeiten für Zu- und Abnahme der Energie von irgendwelchen Werten aus haben stets die gleiche Größenordnung und ergeben sich im wesentlichen aus dem Gesetz (8) für die „Brownsche Bewegung". Nach (2) ist also

$$w(\varepsilon) = w(0)\frac{\Omega(0,\varepsilon)}{\Omega(\varepsilon,0)} = w(0)\,e^{-\frac{\varepsilon^2}{4F^2e^2D\,\Delta t}\left[(1+\delta(0,\varepsilon))^2-(1-\delta(\varepsilon,0))^2\right]}$$

und wegen $D = D_0\sqrt{\frac{E_0+\frac{\varepsilon}{2}}{E_0}}$ und $\delta(0,\varepsilon) = \delta(\varepsilon,0)$

$$w(\varepsilon) = w(0)\,e^{-\frac{\varepsilon^2\,\delta(0,\varepsilon)}{F^2e^2D_0\,\Delta t}\sqrt{\frac{E_0}{E_0+\frac{\varepsilon}{2}}}}$$

und wegen (7) und (6)

$$= w(0)\,e^{-\frac{3\varepsilon^2\left(E_0+\frac{\varepsilon}{4}\right)}{2E_0^2\left(E_0+\frac{\varepsilon}{2}\right)}}.$$

Unsere Energieverteilungsformel lautet also

$$w(\varepsilon)\,d\varepsilon = \text{const}\,e^{-\frac{3}{4}\frac{\varepsilon^2}{E_0^2}\frac{4E_0+\varepsilon}{2E_0+\varepsilon}}\,d\varepsilon. \tag{10}$$

Nach dieser Formel ist die „Gleichgewichtsenergie" E_0 zwar die wahrscheinlichste, aber nicht genau die mittlere $\bar{E}$. Graphisch ergibt sich $\bar{E} = 1{,}125\,E_0$.

7. Vergleich der gefundenen Energieverteilung mit der Druyvesteynschen und der Maxwellschen. Wir stellen die nach Formel (10), nach

Druyvesteyn und nach Maxwell geltenden Formeln für die Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen Werte von $E/\bar{E} = \xi$ einander gegenüber.

Nach Maxwell gilt:

$$w(v)\,dv = A v^2 e^{-Bv^2}\,dv,$$

also hat nach Maxwell $w(\xi)$ die Form

$$w_1(\xi)\,d\xi = a_1 \xi^{1/2} e^{-b_1 \xi}\,d\xi.$$

Aus $$\int_0^\infty w(\xi)\,d\xi = 1 \quad \text{und} \quad \int_0^\infty \xi\, w(\xi)\,d\xi = \bar{\xi} = 1 \tag{11}$$

ergibt sich

$$a_1 = 3\sqrt{\frac{3}{2\pi}} = 2{,}074, \quad b_1 = \frac{3}{2}.$$

Nach Druyvesteyn gilt für im homogenen Felde diffundierende Elektronen

$$w(v)\,dv = A v^2 e^{-Bv^4}\,dv,$$

also hat nach Druyvesteyn $w(\xi)$ die Form

$$w_2(\xi)\,d\xi = a_2 \xi^{1/2} e^{-b_2 \xi^2}\,d\xi.$$

Aus (11) ergibt sich

$$a_2 = \frac{2\Gamma(5/4)^{3/2}}{\Gamma(3/4)^{5/2}} = 1{,}038, \quad b_2 = \frac{\Gamma(5/4)^2}{\Gamma(3/4)^2} = 0{,}548.$$

Nach (10) hat $w(\xi)$ die Form

$$w_3(\xi)\,d\xi = a_3 e^{-\frac{3}{4}\frac{(b_3\xi-1)^2(b_3\xi+3)}{b_3\xi+1}}\,d\xi. \tag{12}$$

Aus (11) ergibt sich graphisch $a_3 = 0{,}8125$, $b_3 = 1{,}125$. Die Figur zeigt diese Funktion im Vergleich mit der Maxwellschen und der Druyvesteynschen[1]). Unsere Funktion geht für verschwindendes ξ nicht ganz bis auf Null herunter, was mit der Wirklichkeit natürlich nicht überein-

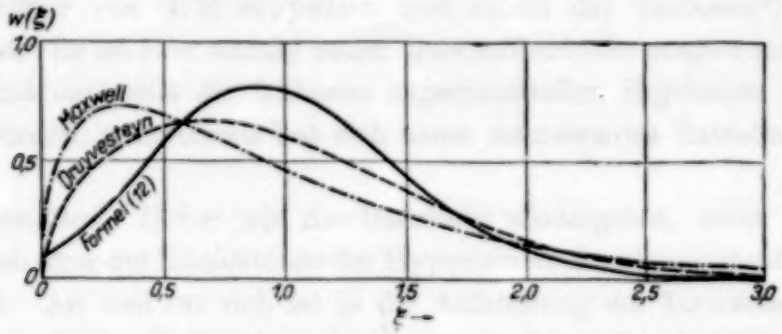


Fig. 1. Energieverteilungen nach Maxwell, Druyvesteyn und Formel (12). ξ = normierte Energie (mittlere Energie = 1); $w(\xi)$ = Energiewahrscheinlichkeit.

[1]) J. S. Townsend hat (Phil. Mag. 9, 1145, 1930) für den Bereich $\xi > 1{,}2$ eine Verteilungsfunktion angegeben, die praktisch mit der Druyvesteynschen zusammenfällt.

stimmt. Sie unterscheidet sich von der Druyvesteynschen im übrigen durch eine etwas stärkere Konzentrierung der Wahrscheinlichkeiten um die „Gleichgewichtsenergie".

Zusammenfassung. Unter der Vereinfachung, daß die freie Weglänge der Elektronen geschwindigkeitsunabhängig sei und der Annahme rein elastischer Stöße, wird auf einfache Art die stationäre Geschwindigkeitsverteilung von im homogenen elektrischen Felde durch ein Gas diffundierenden Elektronen näherungsweise berechnet und mit der von Druyvesteyn angegebenen und der Maxwellschen Verteilung verglichen. Bei starker Variation des Wirkungsquerschnitts der Gasatome mit der Geschwindigkeit kann die Verteilungskurve jedoch einen Verlauf haben, der in schwer übersehbarer Weise von dem angegebenen abweicht. Wir hoffen, darauf noch zurückzukommen.

Herrn Prof. Ramsauer möchte ich für sein wohlwollendes Interesse danken.

(Mitteilung aus dem Einstein-Institut, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.)

Hyperfeinstrukturen und Kernmomente des Quecksilbers. II.

Von **H. Schüler** in Potsdam und **E. G. Jones**, Nottingham, England [1]) zurzeit in Potsdam.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Januar 1932.)

Es wird als Fortsetzung der ersten Arbeit über Hg-Hyperfeinstrukturen die Analyse acht weiterer Hg *I*-Linien wiedergegeben. Es bestätigt sich wieder die Übereinstimmung der beobachteten mit den theoretischen Aufspaltungsbildern und Intensitäten bis auf den Fall der λ 5461, wo bisher die Intensitäten der Komponenten der ungeraden Isotopen mit denen der geraden nicht in Einklang zu bringen sind. Weiter ist die Möglichkeit „verbotener" Übergänge diskutiert worden. Unter den in dieser Arbeit festgelegten Termen befinden sich einige, deren Aufspaltungen für die beiden ungeraden Isotopen nicht mehr gleich sind, sondern eine merkliche (bis 15%) Abweichung aufweisen, wobei die $I = {}^3/_2$-Aufspaltung sowohl kleiner als größer wie die $I = {}^1/_2$-Aufspaltung beobachtet wird. Die für den Isotopenverschiebungseffekt charakteristischen Abstände der Schwerpunkte der ungeraden Isotopen sind in einer Tabelle zusammengestellt. Es bestätigt sich ohne Ausnahme die Tatsache, daß die Terme für $I = {}^3/_2$ stets umgekehrt liegen wie die entsprechenden von $I = {}^1/_2$.

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der Untersuchungen über die Hyperfeinstrukturen und Kernmomente des Quecksilbers, über welche bereits früher von J. E. Keyston und einem der Verfasser [2]) berichtet worden ist. Es ist eine Anzahl neuer Quecksilberlinien eingeordnet worden. Damit sind einerseits die früheren experimentellen Ergebnisse weiter bestätigt worden, andererseits hat sich neues interessantes Tatsachenmaterial ergeben.

Intensitäten. Bevor wir die Resultate wiedergeben, seien einige Bemerkungen über die Intensitäten der Hyperfeinstrukturkomponenten vorausgeschickt. An und für sich ist ja die Aufstellung der Termschemata und ihre Kontrolle durch Kombinationslinien ein hinreichender Beweis für die Richtigkeit der Analyse. Trotzdem erschien uns die Berücksichtigung der Intensitäten der Hyperfeinstrukturkomponenten nicht überflüssig, weil

[1]) London University Travelling Student.

[2]) H. Schüler u. J. E. Keyston, Die Naturwissensch. **19**, 676, 1931; H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **72**, 423, 1931 (als Teil I bezeichnet); H. Schüler, Die Naturwissensch. **47**, 950, 1931.

sie unter Umständen genauere Schlüsse gestattet als die einfache Beobachtung der Komponentenbilder. Zu fordern ist dabei, daß sich in möglichst zahlreichen Fällen die Übereinstimmung der experimentellen Beobachtungen mit den erwarteten theoretischen Intensitäten nachweisen läßt. Diese Forderung ist, wie bereits in dem ersten Teil dieser Arbeit betont wurde, in zahlreichen Fällen innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt. Im Hinblick auf Anfragen von verschiedenster Seite, wie eine solche Feststellung ohne komplizierte zeitraubende Auswertungen möglich sei, wollen wir an dem Beispiel der grünen Quecksilberlinie, λ 5461, die Möglichkeit einer sehr einfachen Bestätigung zeigen.

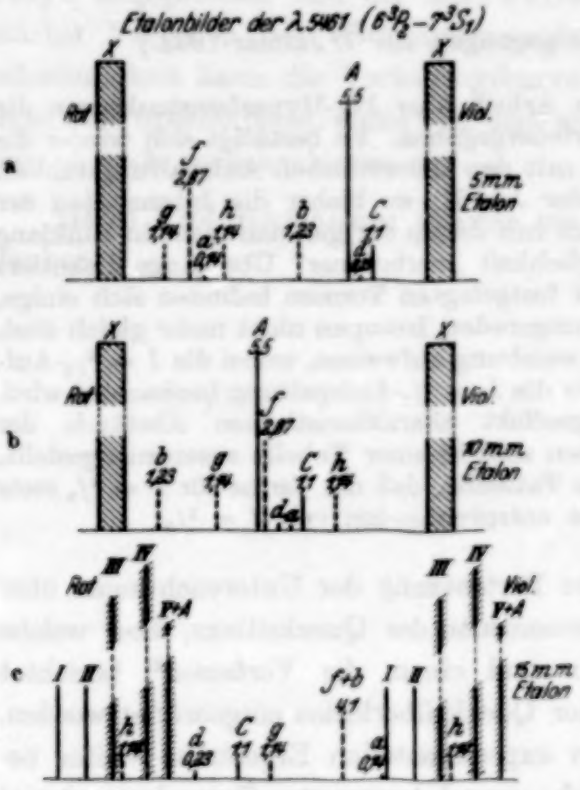


Fig. 1.

In Fig. 1 sind die Lagen der Komponenten wiedergegeben, wie sie in einem Fabry-Perot-Etalon mit 5 und 10 mm[1]) Abstand beobachtet werden. Die Bezeichnungsweise ist die gleiche wie im ersten Teil der Arbeit. Die Komponenten g, f, h, b gehören der Isotope 201, A und C der Isotope 199 an. Die beigefügten Zahlen stellen die aus den Multiplettintensitätsregeln und den Astonschen Isotopenmengenverhältnissen gewonnenen theoretischen Intensitäten dar. Die Spektralaufnahmen zeigen nun, daß bei den benutzten Lichtquellen die Komponenten g, h, C die gleiche Intensität haben, und daß die Komponente b eine Spur stärker ist. Die Tatsache, daß die Komponente b mit der Intensität 1,28 sich bereits von den Komponenten mit der Intensität 1,14 abhebt, berechtigt uns zu dem Schluß, daß man in solchen Fällen die relativen Intensitäten der Komponenten innerhalb 10 % festlegen kann. Die Prüfung der Intensitäten der Komponenten f und A haben wir auf folgende Weise vorgenommen:

Da die verwendeten Lichtquellen sehr konstant brennen, war es möglich, während der Belichtung durch Änderung der Spaltweite des Vorzerlegungs-

[1]) Siehe auch den ersten Teil dieser Arbeit, Fig. 17 (c), S. 440.

apparats (senkrecht zur Dispersionsrichtung des Etalons) die einzelnen Komponenten mit mehreren durch verschiedene Belichtungszeit abgestuften Schwärzungen aufzunehmen. Durch Änderung des Verhältnisses der Expositionszeiten ließ sich für den Intensitätsvergleich ohne Mühe dasjenige Zeitverhältnis herausfinden, bei dem die schwache Stufe der stärkeren Linie die gleiche Schwärzung hatte, wie die stärkere Stufe der schwachen Linie. Auf diese Weise kann man die Intensitäten der Komponenten innerhalb 15 bis 20% auch ohne genaue Kenntnis des Schwarzschildexponenten festlegen. Wenn es möglich ist, die Komponenten innerhalb mehrerer Ordnungen zu verfolgen, kann man die Fehlergrenzen vielleicht auf 10% herabdrücken, und innerhalb dieser Fehlergrenze scheinen uns auch die Intensitäten der Komponenten A und f bestimmt zu sein.

Die nach diesem Verfahren bei λ 5461 angestellten Messungen ergeben, daß bei den verwendeten Lichtquellen die freiliegenden Komponenten g, f, h, b, A und C[1]) etwa innerhalb 10% die berechneten Intensitäten besitzen. Diese Feststellung ist deswegen wichtig, weil bei Benutzung eines wassergekühlten Hg-Bogens für die Isotope 199 eine bedeutende Verstärkung von C gegen A auftritt. Wir haben z. B. in der wassergekühlten Bogenlampe etwa gleiche Intensität von A und C festgestellt. Es ist dann zu erwarten, daß auch Komponente B, die vom gleichen Niveau ausgeht wie C, ebenfalls verstärkt wird. Diese Verstärkung läßt sich schwer beobachten, weil B mit einer anderen starken Komponente zusammenfällt. Bei der Isotope 201 läßt sich im Bogen, gegen die Komponenten g und h ($7\,^3S_1, F = {}^1/_2$) als Maßstab, eine 50%ige Verstärkung von b ($7\,^3S_1, F = {}^5/_2$) nachweisen. Man kann die beim Quecksilber und Cadmium[2]) beobachteten Hyperfeinstruktur-Intensitätsanomalien einheitlich so beschreiben, daß von den Anfangsniveaus diejenigen mit dem größten F verstärkt erscheinen gegen diejenigen mit kleinem F, wobei es gleichgültig ist, ob die Niveaus „normale" oder „umgekehrte" Lage haben. Leider ist es nicht möglich, etwas darüber auszusagen, ob die Gesamtintensität der Komponenten der Isotope 199 sich gegen die Gesamtintensität der Isotope 201 ändert, weil nicht alle Komponenten frei zu beobachten sind. Aus einem Vergleich von g und h (201) mit A (199) kann man nur sagen, daß A schwächer geworden ist und nur dreimal statt fünfmal so stark als g und h ist.

Zusammenfassend läßt sich in bezug auf die Intensität der Hyperfeinstrukturkomponenten folgendes aussagen. Es gibt Lichtquellen, die diejenigen Hyperfeinstrukturintensitäten aufweisen, die man nach den Multi-

[1]) Vgl. Fig. 1a, b und Fig. 11.
[2]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **71**, 415, 1931.

plettintensitätsregeln erwartet. Wir haben diese Intensitäten in Entladungen sowohl mit reinem Hg-Dampf wie auch bei Zusatz von He, Ar, Ne, H_2 und Luft erhalten. Unter solchen Anregungsbedingungen muß man annehmen, daß die Hyperfeinstrukturniveaus entsprechend den statistischen Gewichten besetzt sind. Wie einerseits die richtige statistische Besetzung überhaupt zustande kommt, und wodurch andererseits die Intensitätsanomalien bedingt sind, läßt sich aus den Versuchen noch nicht einwandfrei entscheiden.

Ergebnisse. In Tabelle 1 sind, als Fortsetzung der Tabelle 1 des ersten Teiles dieser Arbeit, die Intensitäten für einen $j = 2 \to 2$-Übergang berechnet.

Tabelle 1.

Übergang $j = 2 \to 2$.

$I = {}^3/_2$

F	Relative Intensität	Absolute Intensität
$^1/_2 \to {}^1/_2$	5	0,68
$^1/_2 \to {}^3/_2$	5	0,68
$^3/_2 \to {}^1/_2$	5	0,68
$^3/_2 \to {}^3/_2$	8	1,09
$^3/_2 \to {}^5/_2$	7	0,96
$^5/_2 \to {}^3/_2$	7	0,96
$^5/_2 \to {}^5/_2$	17,3	2,36
$^5/_2 \to {}^7/_2$	5,7	0,78
$^7/_2 \to {}^5/_2$	5,7	0,78
$^7/_2 \to {}^7/_2$	34,3	4,69
		13,66

$I = {}^1/_2$

F	Relative Intensität	Absolute Intensität
$^3/_2 \to {}^3/_2$	9	5,94
$^3/_2 \to {}^5/_2$	1	0,66
$^5/_2 \to {}^3/_2$	1	0,66
$^5/_2 \to {}^5/_2$	14	9,24
		16,50

In den folgenden Figuren ist die gleiche Bezeichnungsweise gewählt, wie im ersten Teil dieser Arbeit, d. h. die Lagen der Komponenten sind in $10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ angegeben. Die nicht unterstrichenen Komponenten sind alle beobachtet und stets mit verschiedenen Etalonabständen ausgemessen worden. Die unterstrichenen Komponenten werden vom Strukturbild gefordert, sind aber nicht beobachtet worden. Die Gründe hierfür sind gewöhnlich aus den Bildern leicht zu entnehmen, entweder sind die Komponenten zu schwach oder sie sind verdeckt durch naheliegende, stärkere Komponenten. Bisher ist im ganzen Hg-Spektrum keine überflüssige Komponente von uns gefunden worden. Die Zahlen über den Komponenten sind die Intensitäten, berechnet aus den Multiplettintensitätsregeln und den Astonschen Isotopenmengenverhältnissen. Diese Intensitäten sind in zahlreichen Fällen durch Beobachtungen bestätigt worden.

λ 5769. In dieser Linie sind alle für die Feststellung des Termschemas wichtigen Komponenten beobachtet worden. Über die Trennung der Komponenten *a* und *B* hat früher bereits Lau berichtet[1]). Da sie als zwei gleich starke Linien erscheinen, stellen sie einen eindrucksvollen Beweis für die Richtigkeit der Intensitätsüberlegungen dar. Komponente *e* ist zwar beobachtet worden, konnte aber nicht isoliert gemessen werden; *e* fällt experimentell mit *f* zusammen.

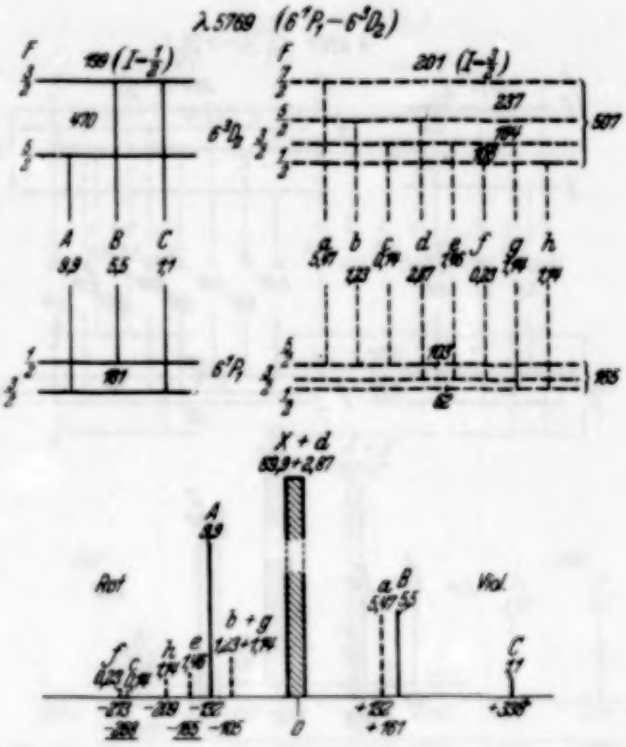


Fig. 2.

λ 5790. Trotzdem die Komponenten teilweise sehr ungünstig liegen, haben sich doch die beiden Termschemata festlegen lassen, Komponente *e* liegt sehr nahe bei *C*, die schwachen Komponenten *c* und *f* gehen auf unseren Aufnahmen im Linienuntergrund verloren.

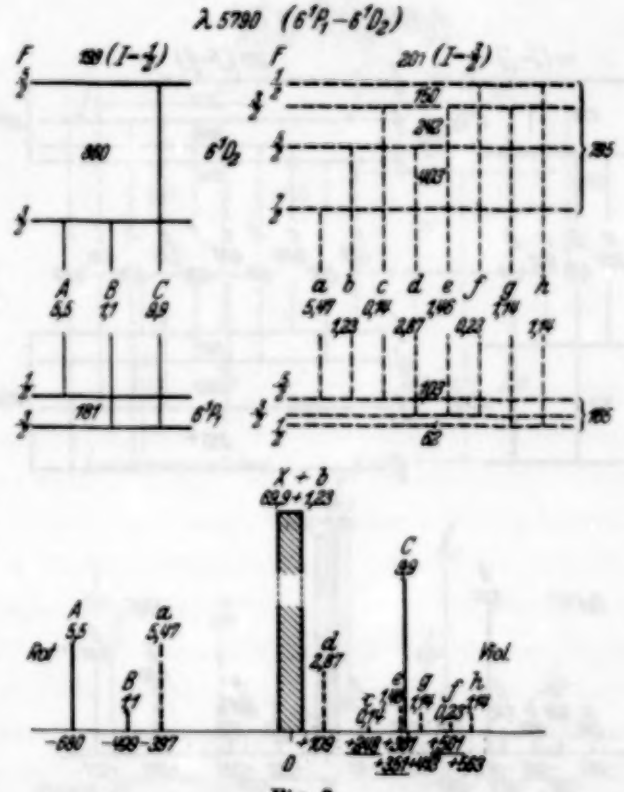


Fig. 3.

λ 4347. Diese Linie ist nur teilweise beobachtet. Die Ermittlung der Unterteilung des $7\,^1D_2$-Terms für $I = {}^3/_2$ ist nicht möglich gewesen, weil die Linie durch die Überstrahlung der λ 4358 gestört ist. Trotzdem sind die Aufspaltungen des $7\,^1D_2$-

[1]) E. Lau, ZS. f. Phys. **63**, 313, 1930.

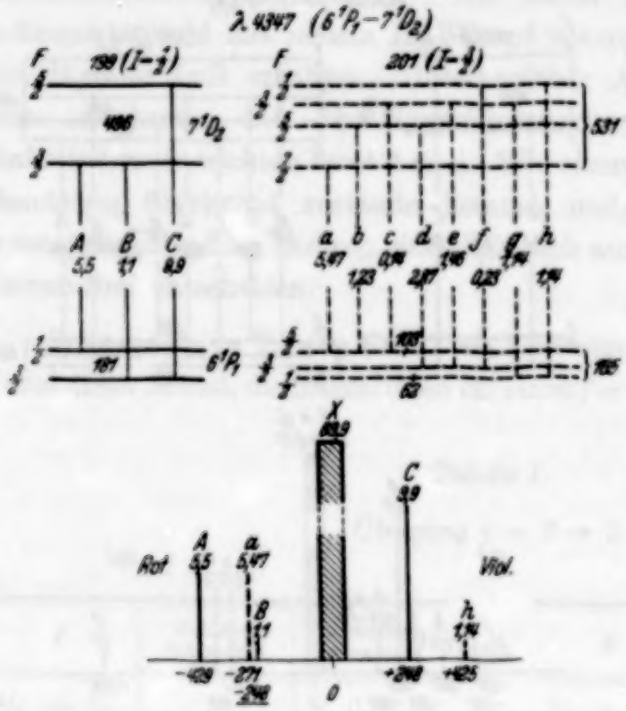


Fig. 4.

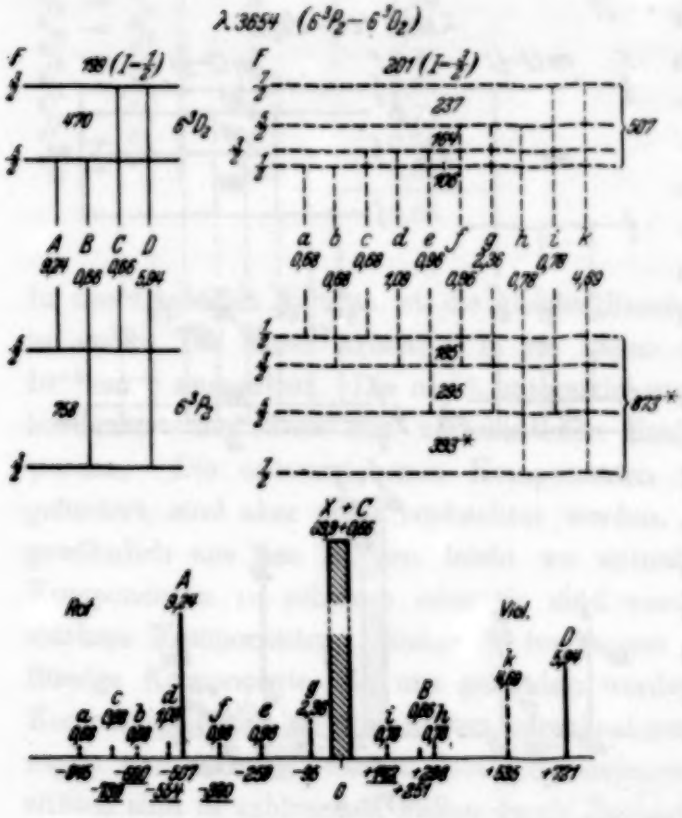


Fig. 5.

Terms wegen der vollkommenen Analogie dieser Linie mit λ 5790 gesichert. *B* läßt sich experimentell von *a* nicht trennen.

λ 3654. Die Analyse dieser Linie ist nur dadurch möglich gewesen, daß Herr E. Hochheim (I. G. Farbenindustrie, Oppau) für uns Etalonspiegel hergestellt hat, die im Ultraviolett ein ganz besonders hohes Reflexionsvermögen besitzen. Ihm sei an dieser Stelle besonders gedankt. Das Strukturbild ist sehr kompliziert, und es ist nur ein Teil der Komponenten beobachtet worden. Trotzdem ist das Bild in sich geschlossen und widerspruchslos. Unsere Messungen stimmen mit denen Nagaokas gut überein, bis auf die nach Rot liegenden schwachen Komponenten *a*, *c*, *b* und *d*, die Nagaoka nicht beobachtet hat, während wir sie, obwohl nicht aufgelöst, doch mit Sicherheit festgestellt haben. Die Spannweite nach Rot beträgt nach unseren Messungen

sicher über 815 Einheiten. Komponente i haben wir nicht genau messen können. Nagaoka gibt für sie +160 (statt +142), und für f, das wir auch nicht sicher festlegen konnten, den Wert −369 (statt −390). Der von Nagaoka angegebene Wert +279 entspricht nach unserer Deutung dem Schwerpunkt von B und h. λ 3654 ist besonders sorgfältig gemessen worden, weil sie die Aufspaltungen des $6\,^3P_2$-Terms festzulegen gestattet. Dieser Term spielt bei der Erklärung der λ 5461, wie weiter unten gezeigt wird, eine wichtige Rolle, dort werden auch die mit einem Stern versehenen Aufspaltungen 393 und 873 diskutiert.

λ 3125. Hier liegt ein Linienbild einerseits aus Messungen Nagaokas vor, andererseits läßt sich dasselbe aus bekannten Termaufspaltungen konstruieren. Es ist als erste Annäherung das theoretische Strukturbild unter der Annahme berechnet worden, daß die Schwerpunkte der ungeraden Isotopen genau in die Nullinie fallen. Dabei ergeben sich, wie vorauszusehen, kleine systematische Ab-

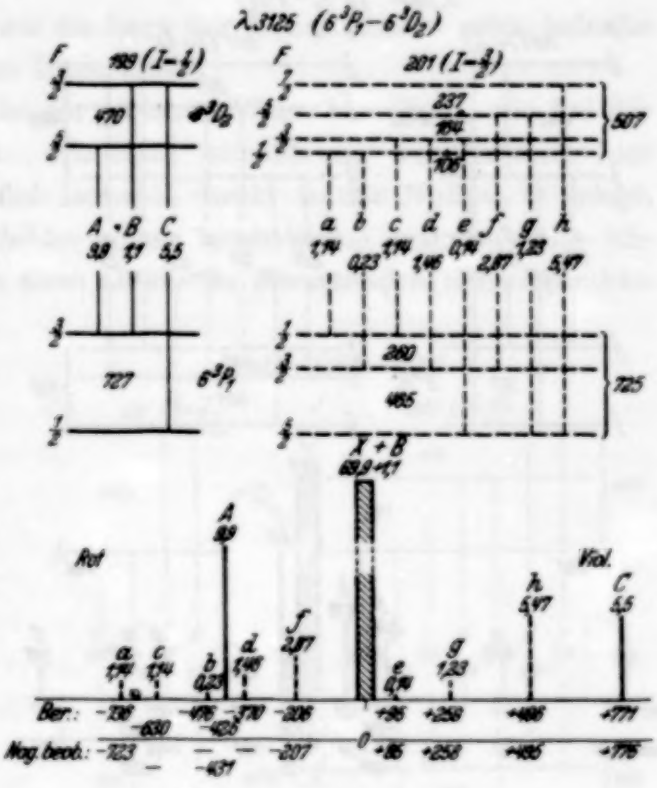


Fig. 6.

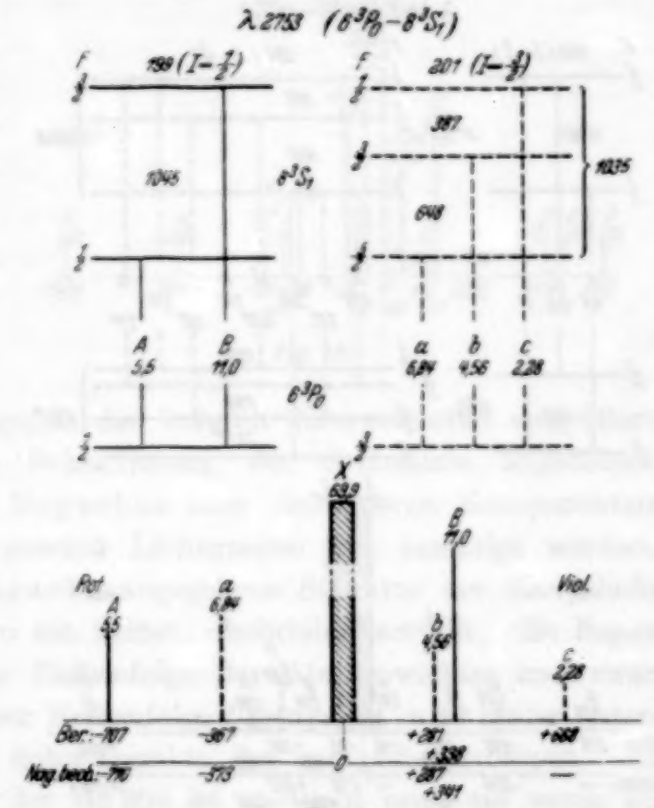


Fig. 7.

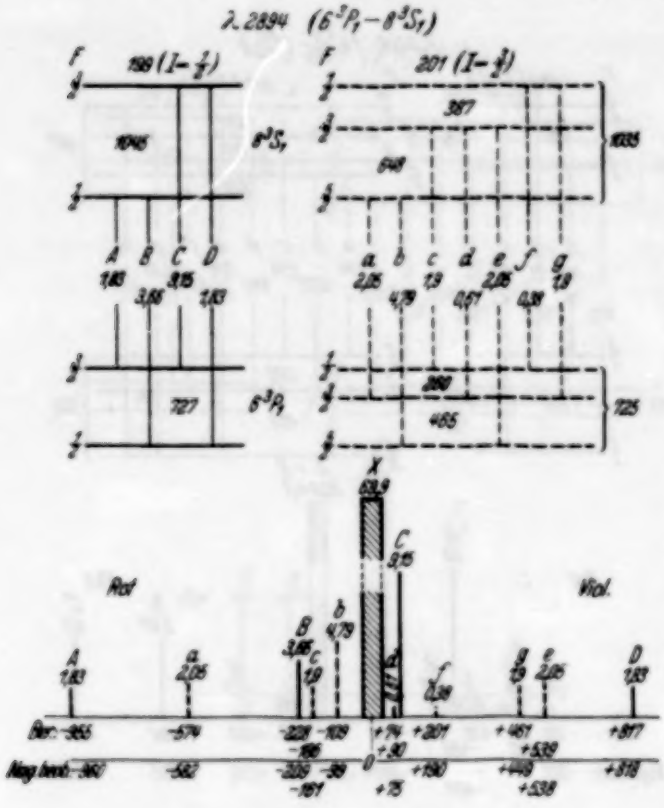


Fig. 8.

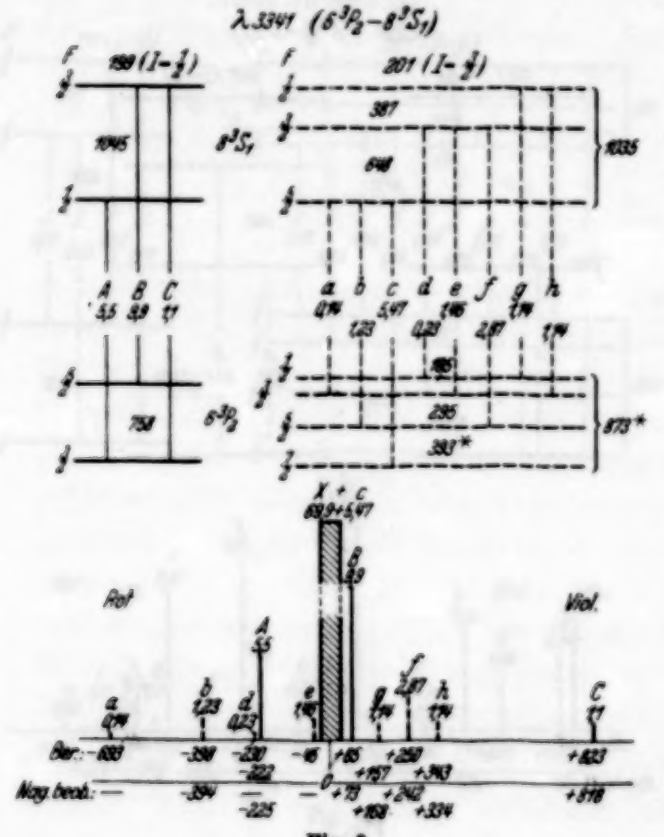


Fig. 9.

weichungen zwischen den berechneten und beobachteten Werten. Wenn man diese systematischen Abweichungen als Schwerpunktsverschiebungen berücksichtigt, so liegt der Schwerpunkt für 199, wie aus Tabelle 2 (siehe weiter unten) ersichtlich, bei + 4 und derjenige von 201 bei + 17. Das mit diesen Verschiebungen berechnete Bild ist mit den Nagaokaschen Messungen (wie Fig. 6 zeigt) in ausgezeichneter Übereinstimmung.

λ 2753, λ 2894 und λ 3341. Hier ist an dem Triplett $6\,^3P_{0,1,2} - 8\,^3S_1$ gezeigt, wie sich lediglich aus den Angaben Nagaokas und unseren Termaufspaltungen der $6\,^3P$-Terme die Strukturbilder dieser drei Linien erklären lassen. Es sind aus λ 3341 ($6\,^3P_2 - 8\,^3S_1$) die Aufspaltungen des $8\,^3S_1$-Terms berechnet und an den beiden anderen Linien kontrolliert worden. Da der $8\,^3S_1$-Term nahezu die gleiche Aufspaltung wie der $7\,^3S_1$-Term hat, so ergibt sich daraus eine große Ähnlichkeit zwischen diesem Triplett und dem sichtbaren $6\,^3P_{0,1,2} - 7\,^3S_1$-Triplett.

Zum Beispiel ist λ 3341, wie die Lage der Komponenten zeigt, beinahe eine Wiederholung der grünen Linie λ 5461.

Die Strukturbilder sind in der gleichen Weise berechnet, wie bei der vorhergehenden Linie λ 3125. Als erste Annäherung wurden auch hier die Schwerpunkte der ungeraden Isotopen direkt in den Nullpunkt gelegt. Die so berechneten Strukturbilder zeigen noch kleine systematische Abweichungen. Wenn man nun diese als die zu erwartenden Schwerpunktsverschiebungen deutet (siehe Tabelle 2), so ergeben sich die Bilder, die hier mitgeteilt sind. Ein Vergleich der beobachteten und berechneten Zahlen zeigt, daß man es auch hier mit einer geschlossenen, eindeutigen Darstellung zu tun hat. Wenn noch etwas daran zu verbessern ist, so sind es lediglich Details und nichts Prinzipielles.

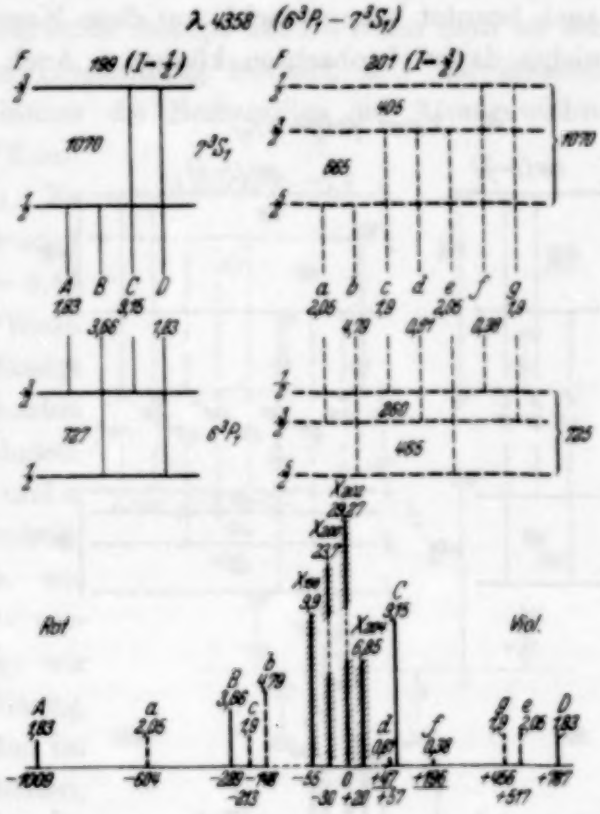


Fig. 10.

λ 4358. Es ist hier noch einmal das Strukturbild der λ 4358 wiedergegeben, und zwar sind diesmal die inzwischen beobachteten geraden Isotopen getrennt eingezeichnet. Als Nullpunkt ist die stärkste Isotope 202 genommen. Die Struktur der Mittellinie ist gegen die äußeren Komponenten vergrößert dargestellt, was durch die Schraffierung der Grundlinie angedeutet ist. Während die Angaben **Nagaokas** über die äußeren Komponenten durch die Aufnahmen mit unseren Lichtquellen gut bestätigt werden, finden wir, daß die von **Nagaoka** angegebene Struktur der Hauptlinie nicht ein Emissions-, sondern ein Selbstumkehrbild darstellt. Es liegen die geraden Isotopen in der Reihenfolge der Atomgewichte, und zwar liegt Hg 198 nach Rot. Dieser Reihenfolge fügen sich, wie weiter unten in Fig. 12 gezeigt wird, die Schwerpunkte der ungeraden Isotopen sehr befriedigend ein. Die Lage der Hg 204 ist vielleicht noch ein wenig zu

korrigieren. Die Intensitäten der geraden Isotopen sind zwar wegen der kleinen Aufspaltungen schwer zu beurteilen, doch scheinen sie nicht im Widerspruch mit den theoretischen zu sein. Nagaoka hat in seiner Lichtquelle eine Komponente — 834 von merklicher Intensität beobachtet. Da es nach unserem Termschema nicht unmöglich ist, daß diese Komponente einen „verbotenen" Übergang $^5/_2 \rightarrow {}^1/_2$ (Isotope 201) darstellt, den wir in unserer Lichtquelle vielleicht nicht beobachtet konnten, so haben wir besondere Aufnahmen mit wassergekühltem Hg-Bogen, den Nagaoka ja auch benutzt hat, gemacht, um diese Komponente zu suchen. Wir haben nichts davon beobachten können. Auch bei den gelben Linien λ 5790 und λ 5769 ließen die Angaben anderer Beobachter die Möglichkeit „verbotener" Übergänge offen. Es sind auch diese Fälle geprüft worden, aber es hat sich das Resultat ergeben, daß bisher keine „verbotenen" Komponenten in den Hyperfeinstrukturbildern des Quecksilbers festzustellen sind.

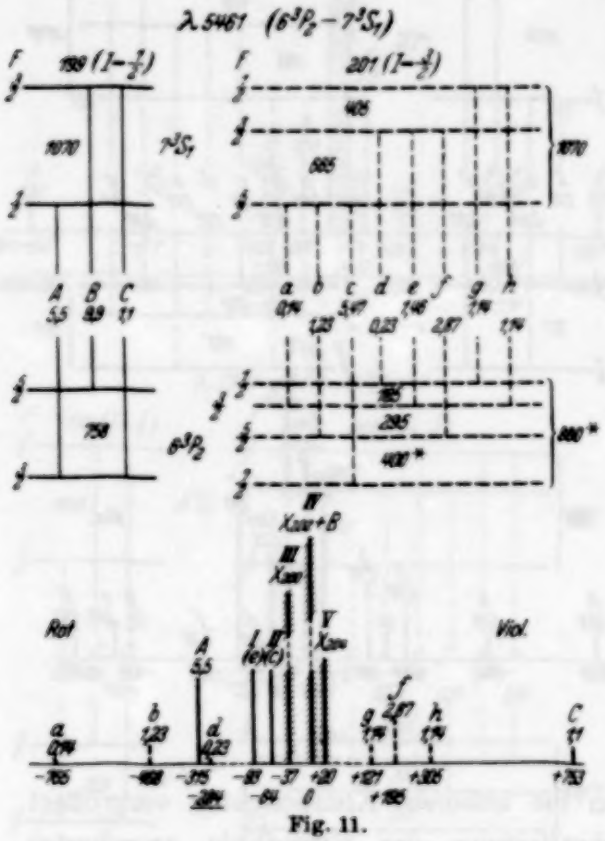


Fig. 11.

λ 5461. Wie in der vorhergehenden Linie ist auch hier die stärkste Komponente als Nullinie angenommen, und die Struktur der Hauptlinie vergrößert dargestellt (angedeutet durch die schraffierte Grundlinie). Wie bei λ 4358 hat hier Nagaoka wieder in der Hauptlinie das Selbstumkehrbild gemessen.

Das von uns beobachtete Emissionsbild ist mit dem von Lau beobachteten[1]) im wesentlichen in Übereinstimmung. Wie bereits oben (siehe Fig. 1) betont wurde, stimmen die außen liegenden Komponenten *b*, *A*, *g*, *f*, *h* und *C* unter sich in ihren Intensitäten mit den theoretisch erwarteten überein. Dagegen lassen sich die Intensitäten des inneren Strukturbildes I bis V nicht widerspruchslos an dieselben anschließen. Aus λ 3654 folgt,

[1]) Herr Lau hat nach freundlicher mündlicher Mitteilung die erwartete Komponente *d*, getrennt von *A*, wirklich beobachtet.

daß die Komponente B (Hg_{199}) bei IV (= 0) und e (Hg_{201}) bei I (— 93) liegen müssen; c sollte nach — 75 fallen, d. h. es muß, unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen, noch offen bleiben, ob sie nach I (— 93) oder II (— 64) gehört. Die wahrscheinlichere Lage ist jedoch II. Jedenfalls sollen beide Deutungen für die weitere Diskussion im Auge behalten werden[1]).

Bei der Einordnung der geraden Isotopen in das innere Strukturbild scheint die Zuordnung von Hg_{200} zu III, Hg_{202} zu IV und Hg_{204} zu V vorläufig die einfachste Lösung zu sein. Es ist nun die Frage, wo liegt die mit einer Intensität 9,9 zu erwartende Isotope 198? Wenn man an der bisher ausnahmslos bestätigten Erscheinung festhält, daß die geraden Isotopen bei Verschiebungen immer die Reihenfolge der Atomgewichte einhalten, so ist Hg_{198} in den Komponenten I oder II zu suchen. Es sind dann in diesen Komponenten die Intensitäten $e = 1{,}46$, $c = 5{,}47$ und $Hg_{198} = 9{,}9$ enthalten. Wenn man die Intensitäten vernachlässigt und nur die Zahl der Komponenten diskutiert, so kann man annehmen, daß II die Komponenten Hg_{198} und c, dagegen I die Komponente e enthält. Man kommt auf diese Weise, wie Fig. 12 (b) zeigt, wohl zu einer vernünftigen Isotopenverschiebung; wir halten es jedoch nicht für zulässig, auf die Aussagen der Intensitäten im inneren Strukturbild zu verzichten, zumal sie bei den äußeren Komponenten gute Übereinstimmung zeigen. Es ist nun versucht worden, nach dem eingangs beschriebenen Verfahren die Intensitäten der inneren Komponenten mit denen der äußeren zu vergleichen. Dazu ist ein 15 mm-Etalon besonders günstig; wie aus Fig. 1 (c) ersichtlich, liegen die Komponenten $f + b$ (= 4,1) in unmittelbarer Nähe von I, II und III, so daß sie bequem als Maßstab benutzt werden können. Vorher wurde als Kontrollmessung $(f + b)$ mit C und g verglichen. Es ergab sich eine mit dem theoretischen Wert zufriedenstellende Übereinstimmung. Gegen $f + b$ (= 4,1) als Maßstab gemessen besitzen I und II höchstens

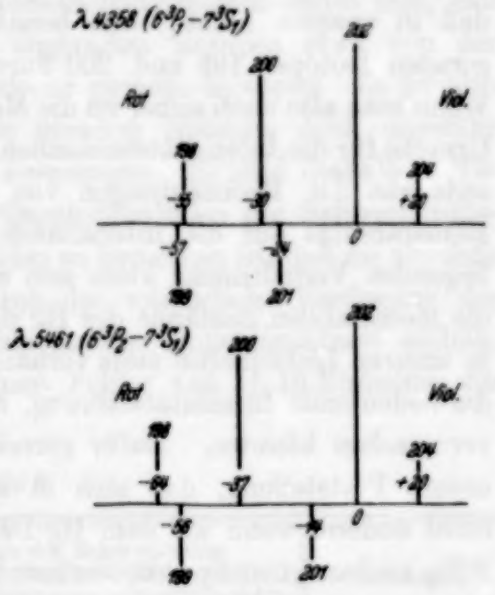


Fig. 12.

[1]) Da c scheinbar nach II fällt, ergibt sich aus λ 5461 für die größte $6\,^3P_2$ ($I = {}^3/_2$)-Teilaufspaltung der Wert 400 und daraus die Gesamtaufspaltung 880.

die Intensität 6 und III, roh geschätzt, den Wert 16 statt 23,8[1]). Wir finden hier also Intensitätsanomalien, die weit über das Maß unserer Fehlergrenze hinausgehen. Bei unseren bisherigen Untersuchungen stimmen die beobachteten Intensitäten immer mit den theoretisch berechneten innerhalb unserer Fehlergrenze ($\sim 10\%$) überein, so daß die Astonschen Angaben immer nur bestätigt werden konnten, und selbst bei λ 5461 machen die äußeren Komponenten keine Ausnahme. Wenn man diese Anomalien aus irgendeinem Verhalten der Lichtquellen erklären wollte, müßte man insbesondere an folgendes denken: Bei dem Übergang $7\,^3S_1$ nach dem metastabilen $6\,^3P_2$-Term weisen die ungeraden Isotopen untereinander die richtigen Intensitäten auf, während die geraden Isotopen Hg_{198} und Hg_{200}[2]) damit verglichen, geschwächt erscheinen, d. h. es läge nahe anzunehmen, daß in unseren Lichtquellen bereits ein großer Teil der Intensität der geraden Isotopen 198 und 200 durch Reabsorption verlorengegangen ist. Wenn man also auch sicher an die Metastabilität der Endterme als mögliche Ursache für die Intensitätsanomalien denken muß, so läßt sich doch andererseits aus den Beobachtungen von Lau schließen, daß der Einfluß der Metastabilität auf die Intensitäten bei den in unserer Lichtquelle vorliegenden Verhältnissen klein sein sollte. Denn wie bekannt ist, werden die metastabilen Zustände des Hg durch Spuren von Wasserstoff, die auch in unseren Lichtquellen stets vorhanden waren, so stark vernichtet, daß sie die bedeutende Intensitätsstörung, die wir tatsächlich beobachteten, kaum verursachen könnten. Dafür sprechen die Beobachtungen von Lau und unsere Feststellung, daß sich in unseren Lichtquellen die Intensitäten nicht ändern, wenn wir dem Hg-Dampf den Wasserstoff nicht in den zufällig vorhandenen Spuren, sondern mit Drucken von 1 bis 2 mm zusetzen. Solange dieser Punkt noch nicht endgültig geklärt ist, möchten wir die andere Erklärungsmöglichkeit, nämlich eine Aufspaltung der geraden Isotopen[3]), noch nicht für bewiesen halten, zumal mit dieser Annahme die Polarisationsbeobachtungen, worauf uns Herr von Keussler in liebens-

[1]) H. Schüler, Die Naturwissensch. **47**, 950, 1931. Die hier angegebenen Intensitätsschätzungen von I und II zu 3,5 scheinen uns nach den inzwischen angestellten zahlreichen Beobachtungen doch etwas zu niedrig zu sein. Die Intensitätsbestimmungen sind besonders schwierig, weil die Komponenten nur in den tiefsten Ordnungen gut getrennt sind und man den Intensitätsgang innerhalb einer Ordnung ganz besonders beachten muß. Auch III, das größer als 20% angegeben wurde, hat gegen $f + b$ als Maßstab, eine etwas andere Intensität als früher geschätzt.

[2]) Da Hg_{202} durch B gestört ist und Hg_{204} sehr nahe dabei liegt, so kann über ihre Intensitäten nichts Sicheres ausgesagt werden.

[3]) H. Schüler, Die Naturwissensch. **47**, 950, 1931.

würdiger Weise aufmerksam gemacht hat, in Widerspruch stehen würden. Wir wollen jedoch betonen, daß diese Intensitätsanomalien aus den zurzeit vorliegenden Erfahrungen über Hyperfeinstrukturen nicht erklärt werden können. Es soll versucht werden, durch möglichst exakte Messungen diese Intensitätsanomalien noch schärfer zu fassen.

Isotopenverschiebung. Zur Vervollständigung des im ersten Teil gegebenen Isotopenverschiebungsbildes sind in Fig. 12 die Lagen der geraden Isotopen und die Lagen der Schwerpunkte der ungeraden Isotopen für λ 4358 und λ 5461 wiedergegeben, wobei nach dem oben Gesagten zu beachten ist, daß die für λ 5461 gegebene Darstellung nicht das endgültige Bild darzustellen braucht.

Aus allen vollständigen Isotopenverschiebungsbildern ergibt sich, daß der Abstand der Schwerpunkte der ungeraden Isotopen etwa von der gleichen Größe ist, wie der Abstand zweier gerader Isotopen. Es ist also möglich, selbst bei nicht aufgelösten geraden Isotopen doch ungefähr etwas über die Isotopenverschiebung auszusagen. Es sind deshalb in Tabelle 2 für alle bisher untersuchten Quecksilberlinien die Schwerpunktsabstände zusammengestellt worden, wobei zu bemerken ist, daß die absolute Lage eines jeden Schwerpunktes durch die willkürliche Festlegung der stets verbreiterten Nullinie immer eine gewisse Unbestimmtheit enthält. Für die Differenzen möchten wir einen Fehler von $\pm$ 10 Einheiten für möglich halten.

Tabelle 2.

λ	Termbezeichnung	Lage der Schwerpunkte der Aufspaltungsbilder von		Differenz
		Hg_{199}	Hg_{201}	
4078	$6\,^3P_1 - 7\,^1S_0$	− 24	− 2	+ 22
4047	$6\,^3P_0 - 7\,^3S_1$	− 28	+ 4	+ 32
4358	$6\,^3P_1 - 7\,^3S_1$	− 57	− 24	+ 33
5461	$6\,^3P_2 - 7\,^3S_1$	− 56	− 14	+ 42
4916	$6\,^1P_1 - 8\,^1S_0$	− 4	− 4	0
6072	$7\,^3S_1 - 8\,^1P_1$	− 217	− 89	+ 128
6716	$7\,^1S_0 - 8\,^1P_1$	− 218	− 86	+ 132
6234	$7\,^1S_0 - 9\,^1P_1$	− 56	− 26	+ 30
5676	$7\,^3S_1 - 9\,^1P_1$	− 56	− 26	+ 30
2536	$6\,^1S_0 - 6\,^3P_1$	+ 330	+ 121	− 209
5790	$6\,^1P_1 - 6\,^1D_2$	− 43	− 6	+ 37
5769	$6\,^1P_1 - 6\,^3D_2$	− 3	− 8	− 5
3654	$6\,^3P_2 - 6\,^3D_2$	− 16	− 9	+ 7
2753	$6\,^3P_0 - 8\,^3S_1$	− 10	+ 21	+ 31
2894	$6\,^3P_1 - 8\,^3S_1$	− 16	+ 3	+ 19
3341	$6\,^3P_2 - 8\,^3S_1$	+ 20	+ 40	+ 20
3125	$6\,^3P_1 - 6\,^3D_2$	+ 4	+ 17	+ 13

Tabelle 3.

Term	Termaufspaltung in $\Delta\nu$ 10^{-3} cm^{-1}		Gemessen an
	Hg_{199} ($I = 1/2$)	Hg_{201} ($I = 3/2$)	
$6\,^1S_0$ bis $9\,^1S_0$	0	0	6 Linien
$7\,^3S_1$	1070	(—) 1070 = 665 + 405	5 „
$8\,^3S_1$	1045	(—) 1035 = 648 + 387	3 „
$6\,^1P_1$	(—) 181	165 = 103 + 62	5 „
$8\,^1P_1$	(—) 167	172 = 104 + 68	2 „
$9\,^1P_1$	(—) 386	385 = 235 + 150	2 „
$6\,^3P_0$	0	0	2 „
$6\,^3P_1$	727	(—) 725 = 465 + 260	5 „
$6\,^3P_2$	758	(—) 880 = 400 + 295 + 185	3 „
$6\,^1D_2$	860	(—) 795 = 403 + 242 + 150	1 „
$7\,^1D_2$	496	(—) 531	1 „
$6\,^3D_2$	(—) 470	507 = 237 + 164 + 106	3 „

(—) bedeutet: der tiefste Termwert hat die größte Quantenzahl (Term „umgekehrt" liegend).

In Tabelle 3 sind alle bisher beobachteten Quecksilbertermaufspaltungen zusammengestellt. Es ist gleichzeitig angegeben, wie oft jeder Term beobachtet worden ist, weil die Prüfung eines Terms an verschiedenen Linien immer den eindrucksvollsten Beweis für die Richtigkeit der Analyse darstellt. Bemerkenswert scheint uns auch die Feststellung, daß neben den Termen mit gleicher Aufspaltung für $I = 1/2$ und $I = 3/2$ auch Terme vorhanden sind, deren Aufspaltungen sich merklich voneinander unterscheiden, und zwar existieren beide Fälle: die Aufspaltung für $I = 3/2$ kann sowohl größer als auch kleiner als die $I = 1/2$-Aufspaltung sein. Die bisher gemachte Beobachtung, daß der $I = 3/2$-Term immer umgekehrt liegt wie der entsprechende $I = 1/2$-Term, hat sich ausnahmslos weiter bestätigt.

Der für diese Untersuchungen benutzte Zeisssche Prismenvorzerlegungsapparat ist uns in dankenswerter Weise von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden.

In der Diskussion der erhaltenen Resultate hat uns Herr Grotrian in liebenswürdiger Weise unterstützt.

Anhang.

Nach dem Erscheinen der ersten vorläufigen Mitteilung von J. E. Keyston und einem der Verfasser[1]) über die Lösung der Quecksilber-

[1]) H. Schüler u. J. E. Keyston, Die Naturwissensch. **31**, 676, 1931.

hyperfeinstrukturen hat K. Murakawa drei Arbeiten über das gleiche Thema veröffentlicht[1]), wobei die Arbeit in der Zeitschrift für Physik im wesentlichen eine Übersetzung der zweiten „Scientific Papers"-Veröffentlichung ist.

Wir haben in unserer obigen Arbeit die Resultate von Murakawa nicht erwähnt, weil sie nur einen bedingten Wert haben. Wir wollen hier auch nicht die Resultate von Murakawa im einzelnen richtigstellen, weil dazu eine längere Mitteilung notwendig wäre. Es sei nur für diejenigen Leser, denen eine Kritik der experimentellen Daten nicht ohne weiteres möglich ist, auf einige Punkte hingewiesen, die den Wert der Arbeiten von Murakawa zu beurteilen gestatten.

1. Infolge der Benutzung eines Hg-Bogens als Lichtquelle beobachtet Murakawa (wie früher Nagaoka) die Strukturen der Mittellinien von λ 5461 und λ 4358 in Selbstumkehr. Dadurch ergeben sich falsche Isotopenverschiebungen, und zwar liegen die kleineren Atomgewichte bei Murakawa nach Violett statt nach Rot.

2. Damit im Zusammenhang steht die falsche Aufspaltung $6\,^3P_2$ ($I = {}^1/_2$) 802 statt 758.

3. Bei λ 2894 lassen sich, wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, die aus Murakawas Termaufspaltungen berechneten Struktu·bilder weder mit seinen eigenen, noch mit Nagaokas Messungen einheitlich darstellen, was Murakawa hätte bemerken müssen, hätte er den Vergleich durchgeführt.

Tabelle 4.

λ 2894 ($6\,^3P_1 - 8\,^3S_1$); Hg_{201} ($I = {}^3/_2$).

Komponente	Berechnet Murakawa	Beobachtet Murakawa	Beobachtet Nagaoka	Berechnet Verfasser
$^5/_2 \to {}^3/_2$	**— 606**	**— 885**	**— 582**	— 574
$^5/_2 \to {}^5/_2$	— 130	— 99	— 99	— 109
$^3/_2 \to {}^1/_2$	— 200	— 161	— 161	— 186
$^3/_2 \to {}^3/_2$	+ 64	—	+ 75	+ 74
$^3/_2 \to {}^5/_2$	+ 540	+ 540	+ 538	+ 539
$^1/_2 \to {}^1/_2$	**+ 800**	—	**+ 190**	+ 201
$^1/_2 \to {}^3/_2$	**+ 564**	—	**+ 449**	+ 461

Wir haben hier unsere eigenen Berechnungen (siehe Fig. 8 oben) ebenfalls eingetragen, um zu zeigen, wie befriedigend unsere Aufspaltungen mit den Angaben Nagaokas übereinstimmen.

[1]) K. Murakawa, Sc. Pap. Inst. Phys. and Chem. Res., Tokyo, **326** u. **331**, 1931; ZS. f. Phys. **73**, 366, 1931.

4. Die Behauptung, daß λ 6072 ($7\,^3S_1 - 8\,^1P_1$) falsch eingeordnet sei, ist durch die Strukturanalyse im ersten Teil dieser Arbeit widerlegt.

5. Trotzdem Murakawa mit Hilfe seines Gitters hätte weitere Hg-Hyperfeinstrukturen festlegen können, ist er doch in den drei Arbeiten nicht über die Terme hinausgekommen, die bereits in der vorläufigen Mitteilung in den Naturwissenschaften von H. Schüler und J. E. Keyston[1]) gegeben worden sind.

Zum Schluß sie noch auf eine Bemerkung von Herrn Mrozowski[2]) hingewiesen, die nicht unwidersprochen bleiben kann. Es heißt da wörtlich: „Der Verfasser (Mrozowski) hat gezeigt, daß die vier geradzahligen 198-, 200-, 202- und 204-Quecksilberisotope keine Kernmomente, dagegen das 199-Isotop ein Kernmoment $^1/_2$ und das 201-Isotop ein Kernmoment $^3/_2$ haben." Die einzige Stelle in seinen bisher veröffentlichten Arbeiten, die sich auf diesen Punkt beziehen könnte, und die dafür zitiert wird, steht Nature **127**, 890, 1931 und lautet: "The three lines ... must be attributed to two isotopes, 199 and 201 (overlapping of a doublet and a triplet?) with nuclear moments equal to an odd multiple of $^1/_2$." Es ist hier weder von den beiden Kernmomenten $^1/_2$ und $^3/_2$ die Rede, noch ist eine Zuordnung zu 199 und 201 gegeben. Eine einfache Überlegung zeigt, daß es mit den benutzten experimentellen Mitteln auch gar nicht möglich ist, eine eindeutige Zuordnung zu erlangen. Mrozowski hat lediglich unter Hinweis auf den Thalliumisotopenverschiebungseffekt[3]) die Aufspaltung der geraden Isotopen diskutiert und dabei übersehen, daß diese Möglichkeit bereits in den Naturwissenschaften[4]) erörtert worden ist. Seine Zuordnung der geraden Isotopen zu bestimmten Komponenten war damals nur als Hypothese zu bewerten, weil gerade die beobachteten Intensitäten sich nur rein qualitativ den Beobachtungen Astons einfügten. Erst nachdem J. E. Keyston und einer der Verfasser[5]) sich durch Beobachtungen an den roten Quecksilberlinien λ 6072 und λ 6716 davon überzeugt hatten, daß die Angaben Astons spektroskopisch bestätigt waren, glaubten sie trotz der Abweichungen zwischen den experimentellen beobachteten und den berechneten Intensitäten bei λ 2536 die gegebene Deutung veröffentlichen zu können.

---

[1]) H. Schüler u. J. E. Keyston, Die Naturwissensch. **19**, 676, 1931.
[2]) S. Mrozowski, ZS. f. Phys. **72**, 783, 1931.
[3]) H. Schüler u. J. E. Keyston, Die Naturwissensch. **19**, 320, 1931.
[4]) H. Schüler, ebenda **18**, 895, 1930.
[5]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ebenda **19**, 676, 1931.

Die Entwicklung von Eigenspannungen durch Dehnen.

Von **V. Cagliotti** in Rom und **G. Sachs** in Frankfurt a.M.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Januar 1932.)

Verbreiterung der Interferenzen hoher Ordnung bei gedehnten Kupferkristallen und feinkristallinen Kupferstäben. — Berechnung der Eigenspannungen und des Zuwachses an innerer Energie.

1. Die plastische Verformung von Kristallen hat u. a. eine Verbreiterung der Interferenzen in monochromatischen Röntgenaufnahmen zur Folge. Sie äußert sich am deutlichsten darin, daß bei den stärkst abgelenkten Interferenzen die Aufspaltung des $K\alpha$-Dubletts mehr oder weniger stark verwischt wird. Diese Erscheinung wird mit van Arkel[1]) auf die Anwesenheit von Eigenspannungen zurückgeführt, welche auch in einzelnen, homogen verformten Kristallen durch den Gleitvorgang entstehen. Bei gezogenen Drähten geht daher die Verbreiterung der Interferenzen etwa den Fließwiderständen der Stoffe parallel, ist also um so größer, je fester der Stoff ist.

Verschiedene Untersuchungen liegen über die Beseitigung dieser Eigenspannungen durch Anlassen vor[2]). Ihr allmählicher Abfall mit zunehmender Temperatur ist als stärkster Beweis dafür anzusehen, daß dre röntgenographische Effekt wirklich auf Eigenspannungen zurückzuführen ist.

Über die Entwicklung der Eigenspannungen mit dem Grade der Verformung sind dagegen bisher keine planmäßigen Versuche durchgeführt worden.

2. Um den genaueren Zusammenhang zwischen Reckgrad und Eigenspannungen festzustellen, wurden ein vakuumerschmolzener Kupferkristall[3]), sowie ein feinkristallines Kupferstäbchen (gezogen und bei 500°, 1 Stunde geglüht) von rund 8 mm Durchmesser in Zügversuchen verschieden stark gedehnt und röntgenoptisch untersucht. Die Aufnahmen der letzten Interferenzlinien erfolgte mit Hilfe der von Sachs und Weerts[4])

---

[1]) A. E. van Arkel, Physica **5**, 208—212, 1925; Die Naturwissensch. **13**, 662, 1925.

[2]) Frhr. v. Göler u. G. Sachs, ZS. f. Metallkde. **19**, 410—411, 1927; A. E. van Arkel u. W. O. Burgers, ZS. f. Phys. **48**, 690—702, 1928; S. Sekito, Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ. **16**, 343—355, 1927; **17**, 1227—1236, 1928.

[3]) Vgl. G. Sachs u. J. Weerts, ZS. f. Phys. **62**, 473—493, 1930. Die Stabachse des untersuchten Kristalls hatte zu den Kristallachsen die Winkel: 31,8, 61,4, 77,4°.

[4]) G. Sachs u. J. Weerts, ebenda **60**, 481—490, 1930; **64**, 344—358, 1930.

angegebenen Ausführungsform des Debye-Scherrer-Verfahrens, bei der zur Erreichung höchster Präzision ein Film zwischen Röhre und Probe, genau plan und senkrecht zum Röntgenstrahlenbündel, gesetzt wird. Durch

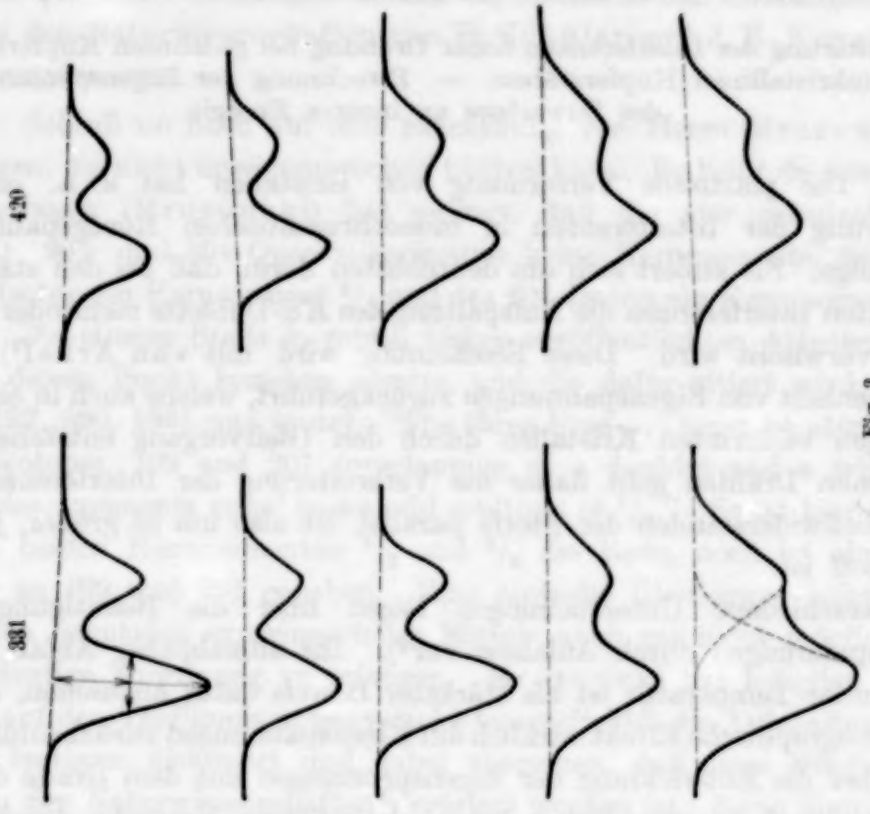


Fig. 3.

Fig. 3. Photometerauswertung der Linienschwärzung in Fig. 1.

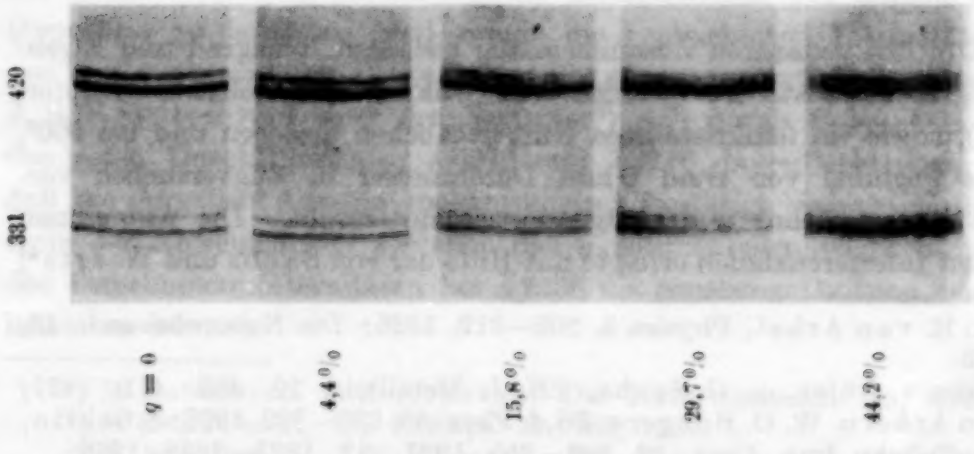


Fig. 1.

Fig. 1. Präzisionsaufnahmen eines gedehnten Kupferkristalls nach verschiedenen Querschnittsverminderungen (q).

(schnelles) Drehen der Planfilmkassette kann dabei auch, wie Fig. 1 zeigt, bei Einzelkristallen eine gleichmäßige Schwärzung der Interferenzkreise erreicht werden, welche eine saubere Auswertung der Linienbreite

gewährleistet. Der Kristall mußte dazu nach stärkeren Dehnungen genau zylindrisch abgedreht und, um die gestörte Oberflächenschicht zu entfernen, um einige $^1/_{10}$ mm abgeätzt werden. Auf den Aufnahmen, von

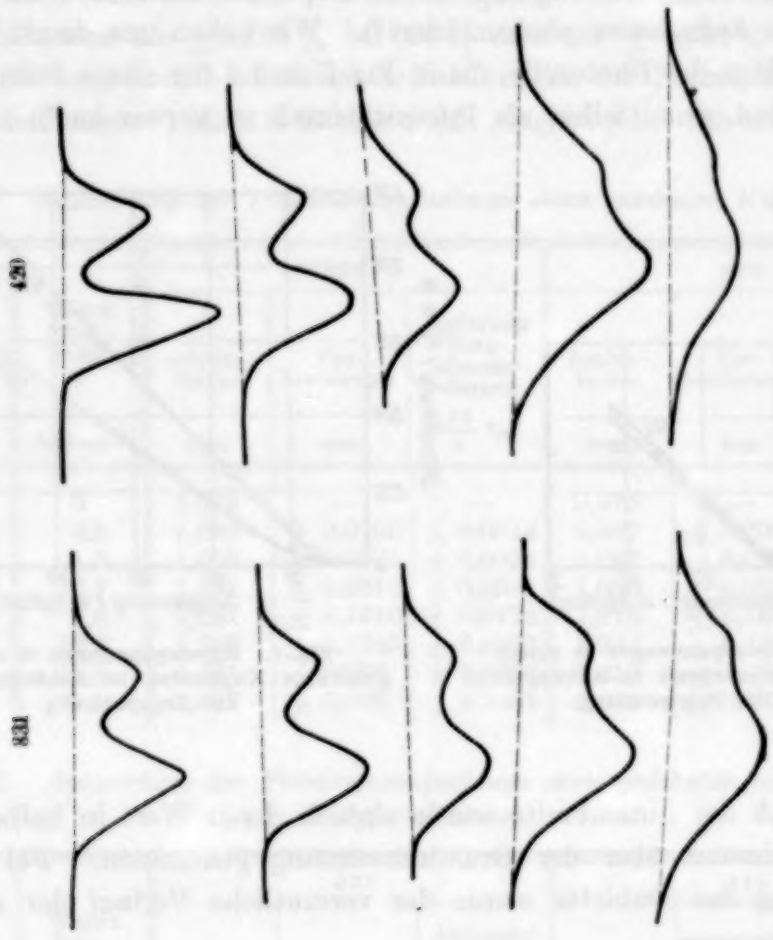


Fig. 4.

Fig. 4. Photometerauswertung der Linienschwärzung in Fig. 2.

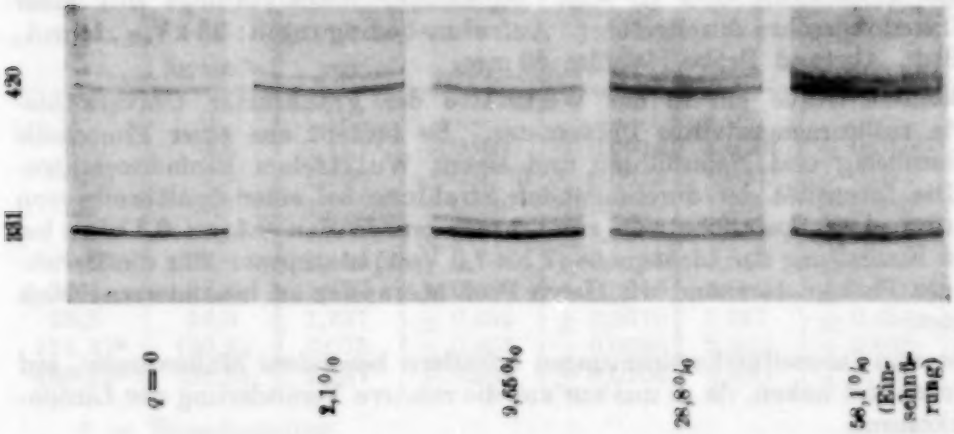


Fig. 2.

Fig. 2. Präzisionsaufnahmen eines gedehnten feinkristallinen Kupferstäbchens nach verschiedenen Querschnittsverminderungen (q).

denen einige in Fig. 1 und 3 wiedergegeben sind, finden sich bei Verwendung von Kupferstrahlung[1]) außen das $K\alpha$-Dublett von 331 (unter Reflexionswinkeln von etwa 68°) und innen das $K\alpha$-Dublett von 420 (unter Reflexionswinkeln von etwa 72°).

Um die Verbreiterung der Interferenzlinien ausmessen zu können, wurden die Aufnahmen photometriert[2]). Wir haben uns damit begnügt, die Ausschläge der Photozelle, die in Fig. 2 und 4 für einige Beispiele aufgetragen sind, unmittelbar als Intensitätsmaß zu verwenden[3]).

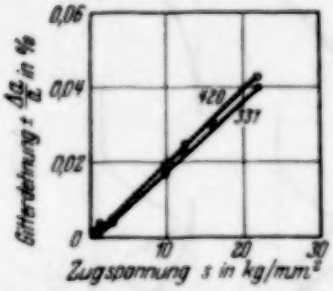


Fig. 5. Eigenspannungen in einem gedehnten Kupferkristall in Abhängigkeit von der Zugspannung.

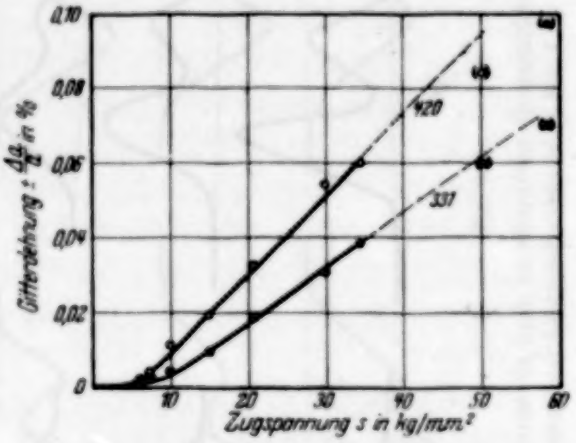


Fig. 6. Eigenspannungen in einem gedehnten Kupferstab in Abhängigkeit von der Zugspannung.

Als Maß der Linienbreite wurde einfach deren Wert in halber Höhe des α_1-Maximums über der Grundschwärzung genommen. Bei starker Verwaschung des Dubletts wurde der vermutliche Verlauf der α_1-Linie,

---

[1]) Die Aufnahmen sind an einer Seifert-Spektroanalytanlage mit einer Müller-Kreuzfokusröhre durchgeführt. Aufnahmebedingungen: 35 $kV_{eff.}$, 16 mA, 4 bis 6 Std., Abstand Probe-Planfilm 80 mm.

[2]) Benutzt wurde ein in der Werkstätte der Frankfurter Universitätssternwarte zusammengestelltes Photometer. Es besteht aus einer Photozelle mit Kaliumbelag und Neonfüllung und einem Wulffschen Einfadenelektrometer. Die Intensität der durchfallenden Strahlung bei einer Spaltbreite von 0,1 mm und einer Spalthöhe von rund 1 mm wurde von 0,1 zu 0,1 mm bei geeigneter Einstellung der Lichtquelle (7 bis 7,5 Volt) bestimmt. Für die Bereitstellung des Photometers sind wir Herrn Prof. Meissner zu besonderem Dank verpflichtet.

[3]) Genaue Intensitätsbestimmungen erfordern besondere Maßnahmen, auf die wir verzichtet haben, da es uns nur auf die relative Veränderung der Linienbreite ankommt.

wie in Fig. 2 angedeutet, näherungsweise bestimmt. Tabelle 1 und 2 bringen das Ergebnis der Auswertungen, meist als Mittelwerte von zwei bis drei Messungen.

Eine Verbreiterung der Interferenzlinien gegenüber dem Ausgangszustand nach jeder Seite um ± 1 mm entspricht einer Änderung des Netzebenenabstandes um $\pm 0{,}131\,\%$ bei $\{331\}$ und um $\pm 0{,}132\,\%$ bei $\{420\}$. Die hiermit errechneten mittleren Schwankungen der Netzebenenabstände („Gitterdehnungen") sind in Tabelle 1 mit eingetragen. Sie sind in Fig. 5

Tabelle 1. Auswertung der Präzisionsaufnahmen eines gedehnten Kupferkristalls.

Querschnittsverminderung q %	Wahre Spannung s kg/mm²	331 Linienbreite mm	331 Verbreiterung mm	331 Änderung Netzebenenabstand $\frac{\Delta a}{a}$ %	420 Linienbreite mm	420 Verbreiterung mm	420 Änderung Netzebenenabstand $\frac{\Delta a}{a}$ %
0	0	1,019	—	—	0,975	—	—
0,85	0,5	1,040	± 0,0105	± 0,0014	0,987	± 0,006	± 0,0008
1,85	1,0	1,056	± 0,0185	± 0,0024	1,037	± 0,031	± 0,0041
4,43	2,7	1,081	± 0,0310	± 0,0041	1,050	± 0,0375	± 0,0049
15,84	9,8	1,281	± 0,1310	± 0,0172	1,275	± 0,150	± 0,0198
21,32	12,2	1,368	± 0,1745	± 0,0229	1,345	± 0,185	± 0,0245
29,70	15,9	1,471	± 0,226	± 0,0297	1,450	± 0,2375	± 0,0314
44,21	21,9	1,637	± 0,309	± 0,0406	1,625	± 0,325	± 0,0430

Tabelle 2. Auswertung der Präzisionsaufnahmen eines gedehnten feinkristallinen Kupferstäbchens.

Querschnittsverminderung q %	Wahre Spannung s kg/mm²	331 Linienbreite mm	331 Verbreiterung mm	331 Änderung Netzebenenabstand $\frac{\Delta a}{a}$ %	420 Linienbreite mm	420 Verbreiterung mm	420 Änderung Netzebenenabstand $\frac{\Delta a}{a}$ %
0	0	1,165	—	—	1,029	—	—
0,38	6,4	1,187	± 0,011	± 0,0014	1,050	± 0,0155	± 0,0020
0,85	7,2	1,200	± 0,0175	± 0,0023	1,091	± 0,031	± 0,0041
2,1	9,7	1,225	± 0,030	± 0,0039	1,200	± 0,085	± 0,0112
5,2	15,05	1,307	± 0,071	± 0,0093	1,325	± 0,148	± 0,0196
9,65	20,6	1,450	± 0,142	± 0,0187	1,525	± 0,248	± 0,0328
20,4	29,9	1,637	± 0,236	± 0,0310	1,850	± 0,410	± 0,0542
28,8	34,3	1,737	± 0,286	± 0,0376	1,937	± 0,454	± 0,0600
(51,4)*	(50,2)	2,075	± 0,455	± 0,0598	2,300	± 0,635	± 0,0840
(58,2)*	(58,3)	2,237	± 0,536	± 0,0704	2,500	± 0,735	± 0,0972

* = Einschnürung.

und 7 in Abhängigkeit von der Querschnittsverminderung, in Fig. 6 und 8 in Abhängigkeit von der Spannung aufgetragen.

3. Ein einfaches Gesetz, das die Entwicklung der Eigenspannungen beim Dehnen regelt, ist aus Fig. 5 und 8 nicht zu entnehmen. Beim Einzelkristall sind zwar nach Fig. 5 die Gitterdehnungen recht genau proportional den jeweiligen Zugspannungen; beim Kristallhaufwerk jedoch entwickeln sich nach Fig. 7 nachweisbare Eigenspannungen erst bei höheren Spannungen, die auch merkliche Dehnungen hervorrufen (vgl. Tabelle 2)[1]). Einigermaßen gleichartig ist dagegen, wie Fig. 6 und 8 zeigen, die Abhängigkeit vom

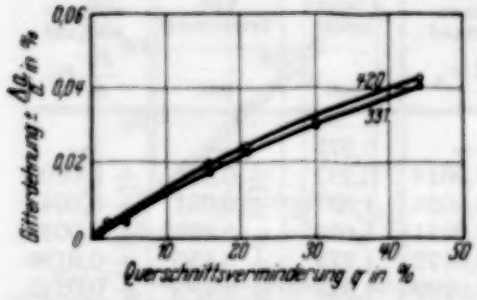


Fig. 7. Eigenspannungen in einem gedehnten Kupferkristall in Abhängigkeit von der Querschnittsverminderung.

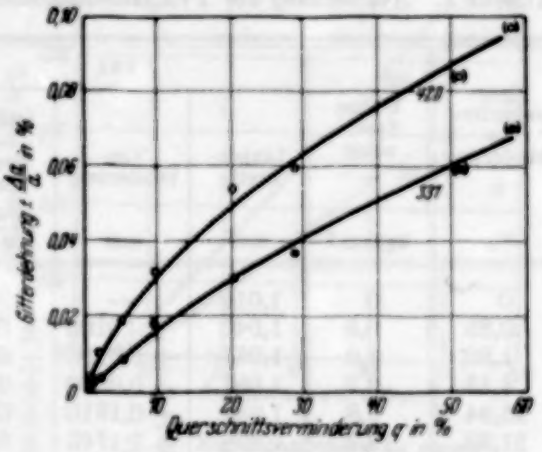


Fig. 8. Eigenspannungen in einem gedehnten Kupferstab in Abhängigkeit von der Querschnittsverminderung.

Reckgrad. Jedoch sind gleiche Querschnittsverminderungen beim Kristallhaufwerk 1,5 bis 2mal so wirksam wie beim einzelnen Kristall. Dies erklärt sich zwanglos aus der viel ungleichmäßigeren Verformung der Kristalle im Haufwerk.

Beim Dehnen entstehen danach Eigenspannungen nur ganz allmählich, zunächst etwa proportional der Querschnittsverminderung, dann etwas langsamer. Dies ist etwas überraschend im Hinblick darauf, daß bisher schon nach sehr klein bleibenden Verformungen hohe Eigenspannungen in Kristallen vermutet werden[2]). Aus unseren Versuchen folgt dagegen, daß entweder hohe Eigenspannungen sich überhaupt erst nach stärkeren Dehnungen einstellen oder aber auf so geringe Gitterbereiche beschränkt sind, daß sie röntgenoptisch nicht ins Gewicht fallen.

---

[1]) Vgl. auch U. Dehlinger, Ann. d. Phys. (5) **2**, 749—793, 1929.

[2]) Vgl. G. Masing, ZS. f. techn. Phys. **6**, 569—573, 1925; J. W. Obreimow u. L. W. Schubnikow, ZS. f. Phys. **41**, 907—912, 1927.

Eigenartig und vorläufig nicht deutbar ist auch die verschiedene Größe des Effekts für die beiden untersuchten Netzebenen beim Kristallhaufwerk; beim Einzelkristall ist dagegen dieser Unterschied verschwindend. Über den Grund hierfür werden erst genauere Untersuchungen Aufschluß geben können, welche sich auf eine größere Zahl von Netzebenen erstrecken und die durch Dehnung hervorgerufene Anisotropie berücksichtigen.

4. Die wirkliche Größe der Eigenspannungen läßt sich aus den Netzebenenschwankungen $\Delta a/a$ nicht ohne weiteres berechnen. Ihre Größenordnung ergibt sich jedoch einfach durch Division mit der Kompressibilität, die für Kupfer etwa $\varkappa = 0{,}74 \cdot 10^{-4}$ mm²/kg beträgt. Die damit aus Tabelle 1 und 2 berechneten Spannungen erreichen beim Einzelkristall Werte von 6 kg/mm², beim Haufwerk von 13 kg/mm². Diese mittleren Werte betragen also etwa $^1/_3$ bzw. $^1/_4$ der angelegten Zugspannungen. Die aus den Intensitätskurven, Fig. 2 und 4, zu entnehmenden Höchstwerte der Eigenspannungen dürften etwa doppelt so hoch sein. Es sind dies durchaus wahrscheinliche Werte für gewöhnliche Eigenspannungen, welche nach den der Elastizitätstheorie entlehnten Vorstellungen nicht die jeweilige Streckgrenze überschreiten dürfen.

Auch die Größenordnung der in den verformten Kristallen aufgespeicherten elastischen Energie läßt sich auf diese Weise abschätzen. Sie beträgt für die Volumeneinheit:

$$A_i \sim \frac{3}{4}\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 \cdot \frac{1}{\varkappa} \text{ kg mm/mm}^3.$$

Es ergibt sich so für den Einzelkristall $\backsim$ 0,004 kg mm/mm³, für das Kristallhaufwerk $\backsim$ 0,02 kg mm/mm³. Dies ist weniger als 0,1% der zum Dehnen aufgewendeten Arbeit. Anderseits ist es aus den Arbeiten von Hort[1]) sowie von Farren und Taylor[2]) bekannt, daß von der Verformungsarbeit 5 bis 15% nicht in Wärme umgesetzt, sondern als innere Energie aufgespeichert werden. Hiervon entfällt also nur ein verschwindend kleiner Bruchteil auf eigentliche Eigenspannungen, wie sie sich in der Verbreiterung der Röntgeninterferenzen äußern.

Theoretische[3]) und experimentelle[4]) Untersuchungen der letzten Jahre legen es nahe, den wesentlichen Anteil dieser Energieerhöhung durch Ver-

[1]) W. Hort, ZS. d. Ver. d. Ing. **45**, 1831—1837, 1906.

[2]) W. S. Farren u. C. J. Taylor, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 422—451, 1925.

[3]) L. Prandtl, ZS. f. angew. Math. **8**, 85—106, 1928; U. Dehlinger, Ann. d. Phys. (5) **2**, 749—793, 1929.

[4]) J. Hengstenberg, Metallwirtsch. **9**, 465—468, 1930; J. Hengstenberg u. H. Mark, ZS. f. Phys. **61**, 435—453, 1930.

formung in (im Verhältnis zu elastischen Verzerrungen) großen und unregelmäßigen Verlagerungen der Atome gegenüber dem idealen Gitterbau zu suchen[1]). Ob Gitterstörungen dieser Art die eigenartigen Eigenschaftsänderungen von Kristallen durch Verformung (Verfestigung, Rekristallisation) ausreichend erklären, ist bisher noch nicht planmäßig untersucht worden. Ein solcher nicht unwahrscheinlicher Zusammenhang ist jedenfalls die letzte Möglichkeit, diese Eigenschaftsänderungen auf röntgenographisch nachweisbare Gefügeänderungen zurückzuführen.

[1]) L. Prandtl, ZS. f. angew. Math. 8, 85—106, 1928; U. Dehlinger, Ann. d. Phys. (5) 2, 749—793, 1929.

Über das Veränderungsgesetz des Halleffekts im magnetischen Feld.

Von **C. Bellia** in Catania.

(Eingegangen am 9. Januar 1932.)

Die Abhängigkeit des Halleffekts von der Stärke des Magnetfeldes wird nach der Theorie des entarteten Elektronengases berechnet und mit den Beobachtungen, eigenen und fremden, verglichen. Es herrscht größenordnungsmäßige Übereinstimmung, wenn man über die in die Theorie eingehenden Konstanten passend verfügt.

Frank[1]) hat ohne Vereinfachungen aus der Elektronentheorie der Metalle von Sommerfeld das Veränderungsgesetz des elektrischen Widerstandes in magnetischen Feldern abgeleitet, nämlich:

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho} = \frac{B H^2}{1 + C H^2}, \tag{1}$$

wo B und C zwei Konstanten sind.

Unter Anwendung derselben Methode möchte ich im folgenden das Gesetz herleiten, nach dem sich der Koeffizient R des Halleffektes beim Wechsel der Intensität des magnetischen Feldes ändert.

1. Der Wert des Koeffizienten R des Halleffektes, aus der Sommerfeldschen Theorie hergeleitet, ergibt sich aus folgender Formel:

$$R = \frac{e}{m} \frac{1}{\sigma} \frac{K_1}{K_2}, \tag{2}$$

wo K_1 und K_2 zwei Integrale sind, die schon von Frank[2]) berechnet worden sind und welche durch folgende Formel ausgedrückt werden können:

$$K_1 = \frac{1}{d} \frac{l^3}{1 + \frac{\omega l^2}{u_0}} \left(1 - \frac{a}{8} - \frac{ab}{2} + ab^2\right),$$

$$K_2 = \frac{1}{d^2} \frac{l^3}{1 + \frac{\omega l^2}{u_0}} (1 + ab^2),$$

[1]) A. Sommerfeld u. N. H. Frank, Rev. Modern Phys. **3**, 1, 1931.
[2]) Dieselben, l. c., § 17, Formel 55.

wo die Symbole bedeuten:

$$\left.\begin{aligned} a &= \frac{\pi^2}{3\,u_0^2}, & u_0 &= \frac{h^2}{2\,m\,k\,T\,\lambda^2}, \\ b &= \frac{\frac{\omega\,l^2}{u_0}}{1+\frac{\omega\,l^2}{u_0}}, & \lambda^3 &= \frac{8\,\pi}{3\,n}. \\ d &= \frac{l}{(2\,k\,T\,u_0/m)^{1/2}}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Da die Größe a bei Zimmertemperatur sehr klein ist, so können wir die Bestandteile vernachlässigen, welche a^2 enthalten; folglich haben wir:

$$\frac{K_1}{K_2} = d\left(1-\frac{a}{8}-\frac{a\,b}{2}+a\,b^2\right)(1-a\,b^2) = d\left(1-\frac{a\,b}{2}\right)-\frac{a\,d}{8}.$$

Frank hat gefunden:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1-\frac{a\,b}{4}$$

und daher:

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2 = 1-\frac{a\,b}{2}.$$

Wenn wir diese Werte in (2) substituieren, so ergibt sich:

$$R = \frac{e}{m}\,\frac{1}{\sigma}\,d\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2 - \frac{e}{m}\,\frac{1}{\sigma}\,\frac{a\,d}{8}.$$

Wenn wir nun setzen:

$$\left.\begin{aligned} \gamma &= \frac{e}{m}\,\frac{d}{\sigma_0} \\ \beta &= \frac{e}{m}\,\frac{a\,d}{8\,\sigma_0}, \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

so ergibt sich:

$$R = \gamma\,\frac{\sigma}{\sigma_0} - \beta\,\frac{\sigma_0}{\sigma}, \tag{5}$$

wo γ und β zwei Koeffizienten sind, die nicht vom magnetischen Feld abhängen.

2. Bei verschwindendem Magnetfeld wird $\sigma = \sigma_0$ und

$$R_0 = \gamma - \beta. \tag{6}$$

Wir erhalten daher:

$$R_0 - R = \gamma\,\frac{\sigma_0-\sigma}{\sigma_0} + \beta\,\frac{\sigma_0-\sigma}{\sigma}.$$

Nach der Formel (1) von Frank können wir näherungsweise setzen:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma} = \frac{BH^2}{1 + CH^2},$$

so daß sich ergibt:

$$R_0 - R = \frac{(\gamma + \beta) BH^2}{1 + CH^2}$$

und

$$R = \frac{R_0 + DH^2}{1 + CH^2}, \quad D = R_0 C - (\gamma + \beta) B. \tag{7}$$

Wenn es sich um sehr schwache magnetische Felder handelt, können DH^2 und CH^2 vernachlässigt werden; dann haben wir:

$$R = R_0.$$

Dies Ergebnis stimmt mit den Experimenten von Cantone und Bossa[1]) überein, nach denen sich der Koeffizient R des Halleffektes für die nichtferromagnetischen Metalle in sehr schwachen magnetischen Feldern bei Veränderung derselben durchaus nicht ändert. In sehr starken magnetischen Feldern können dagegen die Größe R_0 und 1 vernachlässigt werden, und es ergibt sich:

$$R = D/C.$$

Dies Ergebnis ist durch Versuche mit Wismut von Mazzari[2]) bestätigt, welcher gefunden hat, daß in magnetischen Feldern über 29000 Gauß der Koeffizient R sich bei Veränderung des Feldes nicht mehr ändert.

3. Um durch eigene Experimente die Formeln (5) und (7) zu untersuchen, habe ich in einer und derselben Wismutplatte sowohl die Leitfähigkeit σ als den Koeffizienten R für verschiedene Werte des magnetischen Feldes gemessen. Die Platte war rechtwinklig ($20 \cdot 10$ mm^2) und 1,45 mm dick; zum Messen des Halleffektes trug sie vier Elektroden an den Mittelpunkten der vier Ränder, mit Zinn gelötet.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde mit der Methode von Corbino[3]) gemessen; zu diesem Zwecke trug die Platte noch zwei andere von der Mitte gleich weit entfernte Elektroden, auf der geraden Linie gelötet, welche die zwei Hauptelektroden verband. Diese beiden Elektroden waren mit dem Galvanometer verbunden. Da der Galvanometerwiderstand im Verhältnis zu demjenigen der Platte groß war, war die beobachtete Abweichung δ dem Potentialunterschied zwischen den zwei Punkten, an welche die

[1]) M. Cantone u. E. Bossa, Cim., Nov. 1930.
[2]) G. Mazzari, Cim., Juni 1928.
[3]) O. M. Corbino, Cim., Dez. 1918.

Elektroden gelötet waren, proportional und daher der Leitfähigkeit σ umgekehrt proportional; d. i.:

$$\delta = k/\sigma.$$

Was die am Galvanometer beobachtete Abweichung δ_0 anbelangt, wenn kein magnetisches Feld wirkte, haben wir ähnlich:

$$\delta_0 = k/\sigma_0.$$

Bei allen Experimenten ist die Intensität des Hauptstromes, welcher die Platte durchströmte, dieselbe gewesen ($i = 0{,}20$ Amp.); daher behielt die Proportionalitätskonstante k immer denselben Wert. Wir haben folglich:

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{\delta}{\delta_0}; \quad \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = \frac{\delta - \delta_0}{\delta}.$$

Die Resultate sind in Tabelle 1 verzeichnet, in welche auch die Werte von $(\sigma_0 - \sigma)/\sigma_0$ und die des Koeffizienten R des Halleffektes aufgenommen sind, erstere mit der Formel von Frank und letztere sowohl mit der Formel (5) als auch mit (7) berechnet. Die Messungen fanden bei einer Zimmertemperatur von etwa 31° statt.

Tabelle 1.

H in Gauß	$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0}$		R		R	
	beobachtet	berechnet Formel (1)	beobachtet	berechnet Formel (5)	beobachtet	berechnet Formel (7)
1230	0,019	0,012	3,32	3,32	3,32	3,37
2525	0,048	0,046	3,18	3,12	3,18	3,18
3495	0,078	0,078	2,95	2,95	2,95	2,98
4400	0,104	0,108	2,79	2,77	2,79	2,79
5145	0,128	0,131	2,67	2,62	2,67	2,63
6150	0,159	0,159	2,42	2,42	2,42	2,42
7185	0,187	0,183	2,23	2,23	2,23	2,23

Die berechneten Werte sind aus den folgenden Formeln abgeleitet:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = \frac{B H^2}{1 + C H^2} = \frac{8{,}485 \cdot 10^{-9} H^2}{1 + 26{,}93 \cdot 10^{-9} H^2}, \tag{1'}$$

$$R = \gamma \frac{\sigma}{\sigma_0} - \beta \frac{\sigma_0}{\sigma} = 4{,}712 \frac{\sigma}{\sigma_0} - 1{,}298 \frac{\sigma_0}{\sigma}, \tag{5'}$$

$$R = \frac{R_0 + D H^2}{1 + C H^2} = \frac{3{,}437 + 15{,}81 \cdot 10^{-9} H^2}{1 + 17{,}64 \cdot 10^{-9} H^2}. \tag{7'}$$

Die Unterschiede zwischen den beobachteten und den berechneten Werten sind sehr klein, so daß die Formeln mit hinreichender Näherung die experimentellen Daten darstellen.

Der Wert der Konstante C der Formel (1) ($C = 26{,}93 \cdot 10^{-9}$) ist demjenigen der Formel (7) ($C = 17{,}645 \cdot 10^{-9}$) nicht ganz gleich, aber er ist von derselben Größenordnung. Andererseits ist der Wert R_0, welcher sich aus (6) ergibt:

$$R_0 = \gamma - \beta = 4{,}712 - 1{,}298 = 3{,}414$$

dem aus der Formel (7) sich ergebenden Wert merklich gleich:

$$R_0 = 3{,}437.$$

Das Zusammenfallen ist merkwürdig, wenn man bedenkt, daß die Theorie der galvano-magnetischen Erscheinungen noch unvollständig ist und einen Halleffekt derselben Gattung für alle Metalle ergibt.

4. Ich habe die Formel (7) auch auf die von anderen Experimentatoren ausgeführten Messungen des Halleffektes angewendet, nämlich auf diejenigen, welche Trabacchi[1]) in einer Platte reinen Wismuts und Barlow[2]) sowohl in einer Wismut- als auch in einer Antimonplatte ausgeführt haben.

In Tabelle 2 sind die beobachteten und berechneten Werte verzeichnet:

Tabelle 2.

Messungen von Trabacchi Wismut			Messungen von Barlow Wismut			Messungen von Barlow Antimon		
H	R beob.	R berechn.	H	R beob.	R berechn.	H	R beob.	R berechn.
1 000	6,7	6,63	2 000	3,8	3,8	720	0,21	0,21
2 000	6,35	6,35	4 000	3,3	3,4	1 750	0,21	0,21
3 000	5,95	5,98	6 000	3,0	3,0	4 310	0,208	0,207
4 000	5,6	5,6	8 000	2,7	2,65	8 190	0,201	0,201
5 000	5,3	5,26	10 000	2,4	2,4	10 200	0,199	0,198
8 000	4,55	4,55	11 000	2,3	2,3	19 200	0,189	0,189
11 000	4,0	4,17				24 700	0,186	0,186

Die für die Berechnung verwendeten Formeln sind die folgenden:
Für die Messungen von Trabacchi an Wismut

$$R = \frac{6{,}74 + 126{,}495 \cdot 10^{-9} H^2}{1 + 35{,}325 \cdot 10^{-9} H^2}$$

Für die Messungen von Barlow an Wismut

$$R = \frac{3{,}97 + 29{,}23 \cdot 10^{-9} H^2}{1 + 18{,}70 \cdot 10^{-9} H^2}.$$

[1]) G. Trabacchi, Cim. Dez. 1918.
[2]) Vgl. H. Campbell, Galvanomagnetic and Thermomagnetic Effects, § 40.

Für die Messungen von Barlow im Antimon

$$R = \frac{0{,}2107 + 1{,}2793 \cdot 10^{-9} H^2}{1 + 7{,}0759 \cdot 10^{-9} H^2},$$

woraus man ersieht, daß die Formel

$$R = \frac{R_0 + D H^2}{1 + C H^2}$$

hinlänglich gut die experimentellen Ergebnisse darstellt.

5. Wir wollen jetzt sehen, ob die Koeffizienten B, C, D, die aus den experimentellen Daten berechnet wurden, Zahlenwerte haben, die mit der Theorie verträglich sind, und dann wollen wir versuchen, den Wert von λ und daher die Zahl n der in jedem Kubikzentimeter des Metalls frei enthaltenen Elektronen zu bestimmen.

Wenn wir in (4) die aus (3) hervorgehenden Werte von a und d einsetzen und uns daran erinnern, daß:

$$\sigma_0 = \frac{8\pi}{3} \frac{e^2 l}{h \lambda^2}$$

ist, so erhalten wir:

$$\gamma = \frac{e}{m} \frac{d}{\sigma_0} = \frac{3 \lambda^3}{8 \pi e}, \tag{8}$$

$$\beta = \frac{e}{m} \frac{a d}{8 \cdot \sigma_0} = \frac{\pi}{16} \frac{m^2 k^3 \lambda^7}{h^4 e} T^2. \tag{9}$$

Sowohl aus der einen als auch der anderen Gleichung ist es möglich, den Wert von λ zu bestimmen. Bei Wismut ergeben sich aus (5′) bei der absoluten Temperatur $T = 304^0$ folgende experimentellen Werte: $\gamma = 4{,}712$, $\beta = 1{,}298$. Für die universellen Konstanten habe ich folgende Werte benutzt:

$$e = 1{,}59 \cdot 10^{-20} \text{ el.-magn. E./g}$$
$$m = 9{,}00 \cdot 10^{-28} \quad ,,$$
$$h = 6{,}55 \cdot 10^{-27} \quad ,,$$
$$k = 1{,}37 \cdot 10^{-16} \quad ,,$$

Wenn wir diese Daten in (8) und (9) einsetzen, erhalten wir:

$$\lambda = 8{,}6 \cdot 10^{-7}, \tag{8′}$$
$$\lambda = 7{,}5 \cdot 10^{-7}. \tag{9′}$$

Der Wert von λ kann nach Frank auch durch die Konstanten B und C bestimmt werden, welche in (1) vorkommen:

$$B = \frac{\pi^2}{3} (e m l k T)^2 \left(\frac{\lambda}{h}\right)^6,$$

$$C = \left(\frac{e l \lambda}{h}\right)^2,$$

woraus folgt:

$$\frac{B}{C} = \frac{\pi^2}{3} \frac{m^2 k^2 \lambda^4}{h^4} T^2. \tag{10}$$

Bei Wismut ergibt sich aus (1′) bei der absoluten Temperatur $T = 304^0$:

$$B = 8{,}49 \cdot 10^{-9},$$
$$C = 26{,}9 \cdot 10^{-9},$$

woraus wir nach (10) erhalten:

$$\lambda = 10{,}6 \cdot 10^{-7}. \tag{10′}$$

Der Wert von λ kann auch aus einer Formel berechnet werden, die nicht die freie Weglänge l enthält, nämlich aus dem Koeffizienten des Thomsoneffektes (spezifische Wärme der Elektrizität). Sommerfeld[1]) findet:

$$\mu = \frac{2\pi^2}{3} \frac{m k^2 \lambda^2}{e h^2} T \left\{1 - \frac{2}{3} \frac{d \log n}{d T}\right\}$$

oder bei Vernachlässigung des Korrektionsgliedes in der geschweiften Klammer:

$$\mu < \frac{2\pi^2}{3} \frac{m k^2 \lambda^2}{e h^2} T. \tag{11}$$

Ich habe den von Battelli erhaltenen experimentellen Wert benutzt:

$$\mu = 3{,}9 \cdot 10^{-8}\, T \text{ (Grammkalorien)},$$

der auf Erg umgerechnet lautet:

$$\mu = 3{,}9 \cdot 10^{-8}\, T \cdot 4{,}2 \cdot 10^{-7} = 1{,}64\, T.$$

Aus (11) ergibt sich dann abermals:

$$\lambda > 10^{-7}. \tag{11′}$$

Wie man sieht, sind die Werte von λ, nämlich (8′), (9′), (10′) und (11′), welche aus vier verschiedenen Formeln hervorgehen, von derselben Größenordnung.

Der Durchschnittswert der ersten drei ist:

$$\lambda = 8{,}9 \cdot 10^{-7}.$$

Durch die Formel:

$$\lambda^3 = 8\,\pi/3\,n$$

---

[1]) A. Sommerfeld, Atti del Congresso internazionale per le onoranze a A. Volta. Vol. 2⁰. Bologna, Zanichelli.

können wir nun den Wert n der freien Elektronen im Kubikzentimeter bestimmen. Für Wismut erhalten wir so bei Zimmertemperatur:

$$n = 1{,}2 \cdot 10^{19}.$$

Dieser Wert soll mit dem der in einem Kubikzentimeter enthaltenen Zahl n_1 der Metallatome verglichen werden.

Wenn wir für Wismut annehmen:

$$N \text{ (Zahl von Avogadro)} = 6{,}2 \cdot 10^{23},$$
$$d \text{ (Dichte)} = 9{,}82,$$
$$M \text{ (Atomgewicht)} = 208{,}5,$$

so erhalten wir:

$$n_1 = \frac{N d}{M} = 2{,}9 \cdot 10^{22}$$

und daher:

$$\frac{n}{n_1} = \frac{1}{2500}.$$

Man hat also folgendes Resultat, welches paradox erscheinen kann: Im Wismut bei Zimmertemperatur verliert nur ein Atom von 2500 ein Elektron, welches im Metall frei bleibt und als Träger des thermischen und elektrischen Stromes dient.

Catania, Physikalisches Institut der Königlichen Universität.

Ultrarotphotographie.

Von **Hermann Willenberg** in Berlin.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Dezember 1931.)

Die von M. Czerny angegebene Methode einer Photographie für das ultrarote Spektralgebiet ist weiter entwickelt worden. Die eingestrahlte Energie wird benutzt zur Verdampfung einer Flüssigkeit (Öl), die sich in sehr dünner Schicht von lebhafter Interferenzfarbe auf einer ebenfalls sehr dünnen ultrarot absorbierenden Unterlage befindet (geschwärzte Zaponlackmembran). Bei einer Bestrahlung kann man dann äußerst geringe Dickenänderungen der Flüssigkeitsschicht an dem Umschlagen ihrer Interferenzfarbe gut erkennen und auch messen. Die Empfindlichkeit dieser Nachweismethode und die Zeichenschärfe des Verfahrens sind befriedigend. Andererseits lassen sich längere Expositionen vorläufig noch nicht durchführen. Es werden mehrere Spektralaufnahmen und einige Ultrarotabbildungen von Temperaturstrahlern gezeigt.

Vor längerer Zeit zeigte M. Czerny[1]), daß der Ultrarotphotographie mit sensibilisierten photographischen Platten eine Grenze prinzipieller Natur durch eine Art „Dunkelreaktion" gesetzt ist, und entwarf eine photographische Methode auf völlig anderer Grundlage mit gleichzeitiger Kompensation dieser Dunkelreaktion: Die Energie der nachzuweisenden Strahlung wurde benutzt zur Verdampfung einer mäßig flüchtigen Substanz, die sich in sehr dünner Schicht auf einer rückseitig mit Ruß geschwärzten dünnen Zaponlackmembran befand. Diese auf ein Glasrohr gespannte Membran befand sich in einem abgeschlossenen evakuierten Gefäß, das mit dem Dampf der flüchtigen Substanz gesättigt war und ein ultrarotdurchlässiges Fenster hatte. Die ersten Versuche wurden unter anderem mit Naphthalin gemacht und zeigten die Durchführbarkeit der Methode. Auch wurde in der genannten Arbeit schon darauf hingewiesen, daß das Verfahren in vieler Hinsicht ausbaufähig ist. Im folgenden sollen die in der Zwischenzeit erzielten Fortschritte mitgeteilt werden.

1. Zunächst einiges über die Auswahl der verdampfenden Substanz und die verschiedenen Möglichkeiten, an einer dünnen Substanzschicht geringere Dickenänderungen nachzuweisen.

Feste kristallisierende Stoffe lassen sich als feiner blinder Beschlag auf der Membran gut erkennen und sind in dieser Hinsicht sehr geeignet (so z. B. Naphthalin). Allerdings neigen derartige Schichten zur Umkristallisation. Die kleineren Kriställchen haben einen höheren Dampfdruck und sublimieren „auf die größeren hinauf". So wird die Schicht allmählich grobkörniger und dadurch für genauere Arbeiten ungeeignet.

[1]) M. Czerny, ZS. f. Phys. **53**, 1—12, 1929.

Diese Umkristallisation hat noch eine andere Wirkung: Wird ein Wärmestrahler auf eine besonders feinkörnige Schicht abgebildet, so werden die dadurch entstandenen Kontraste nach Unterbrechung der Bestrahlung noch weiter zunehmen, weil die Kriställchen in dem vorher bestrahlten Gebiet nun im Mittel kleiner sind als in dem unbestrahlten, also auch etwas höheren Dampfdruck haben. Dieser Vorgang wurde an feinkörnigen Naphthalinschichten tatsächlich beobachtet und stellt im Prinzip einen typischen Entwicklungsprozeß dar. Seine Auswertung erscheint auf den ersten Blick recht verlockend, wurde aber praktisch nicht versucht, weil ja gleichzeitig die gesamte Schicht ungleichmäßiger wird. Eine anfänglich so feinkörnige Kristallschicht, welche sehr kleine systematische Kontraste nachträglich verstärkt, wird natürlich zufällige Kontraste ebenso verstärken, so daß eine absolute Verbesserung des Bildes durch den Entwicklungsprozeß hier gar nicht erreicht werden kann. Der Vorteil bei den photographischen Entwicklungsprozessen besteht eben darin, daß normalerweise außer dem latenten Bild keine „zufälligen Eindrücke" (Schleier) vorhanden sind.

Da also diese blinden Kristallpulverschichten nur zu gröberen Arbeiten verwendbar sind, erscheinen zusammenhängende klare Kristallschichten oder glasige Beschläge geeigneter. Hier wären gleichzeitig weit empfindlichere optische Nachweismethoden anwendbar. Es wurde beispielsweise versucht, die Zaponlackmembran durch Vakuumsublimation mit einer klaren Naphthalinschicht zu versehen. Der Naphthalindampf schlug sich aber nur an den Kammerwänden nieder. Wahrscheinlich müßte die Membran während der Vakuumbedampfung energisch gekühlt werden, was technisch schwierig ist.

Da also diese und ähnliche Versuche mit festen Stoffen fehlschlugen, kamen weiterhin hauptsächlich *Flüssigkeiten* in Betracht. Auch hier arbeitet man zweckmäßig mit Vakuumbedampfung. Allgemein wären bei Flüssigkeiten zwei Gruppen zu unterscheiden: Die einen bilden auf der Membran einen blinden Beschlag aus sehr feinen Tröpfchen, der sich genau wie ein Kristallpulverbeschlag verhält. Die anderen adhärieren vollkommen an der Unterlage und bilden eine zusammenhängende Schicht mit ebener Oberfläche. (Bei den hier erforderlichen Schichtdicken von einigen Zehntel μ genügt erfahrungsgemäß die innere Reibung, um ein störendes Fließen der Schicht zu verhindern; siehe unten.) Hier lassen sich geringe Dickenänderungen optisch gut nachweisen: Entweder die Unterlage hat eine blinde Oberfläche infolge mikroskopisch kleiner Unebenheiten; dann werden letztere durch die Flüssigkeit ausgefüllt, und die Oberfläche wird klar.

An bestrahlten Stellen wird sie wieder blind. Dieser Nachweis ist sehr empfindlich. Infolge der Rauhigkeit der Unterlage dürfte allerdings der Dampfdruck der Flüssigkeitsschicht von der Schichtdicke abhängen (veränderliche Krümmung der Oberflächenelemente), so daß das Gleichgewicht der Flüssigkeit mit ihrem Dampf nicht völlig indifferent ist.

Ist aber die Unterlage klar, so lassen sich auf ihr die dünnen Flüssigkeitsschichten und deren geringe Dickenänderungen gut an den auftretenden *Interferenzfarben*[1]) erkennen und auch messen. Dies ist der bisher hauptsächlich untersuchte und wohl auch aussichtsreichste Fall. Ist der Brechungsindex der benutzten Flüssigkeit nicht allzu verschieden von dem der Unterlage, so können beide Schichten als optisch einheitliches Blättchen angesehen werden. Man beobachtet dann im reflektierten Licht die Farben, welche entstehen durch Interferenz der an der Vorderseite der Flüssigkeitsschicht f (Fig. 1) reflektierten Welle mit der an der Rückseite der Membran m reflektierten Welle (r ist die ultrarot absorbierende Rußschicht).

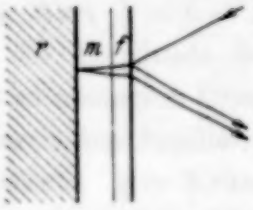


Fig. 1.
Strahlengang bei der Entstehung von Interferenzfarben an dünnen Zaponlackmembranen.

Um kräftige Interferenzfarben zu erhalten, wird man nach Möglichkeit starkbrechende Substanzen wählen und vor allem Interferenzen niedrigster (erster bis dritter) Ordnung erzeugen, da ja mit steigender Ordnungszahl der Weißgehalt der Interferenzfarben stark zunimmt. Man muß also dafür sorgen, daß der Gangunterschied g der beiden interferierenden Wellen möglichst $< 3\,\lambda$ bleibt (λ = mittlere Wellenlänge des Beobachtungslichtes, also $\lambda \sim 0{,}6\,\mu$).

Der Lichtweg w durch die Schicht $(m + f)$, vermehrt um $\lambda/2$ (den Phasensprung der an der Vorderseite von f reflektierten Welle), soll also möglichst kleiner als $3\,\lambda$ sein. Der Ausdruck für den *einfachen* Lichtweg $w/2$ durch ein dünnes Blättchen von der Dicke $(m + f)$ lautet:

$$\frac{w}{2} = (m + f) \cdot \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha},$$

n = Brechungsindex der Substanzen $\sim 1{,}5$, α = Einfallswinkel. Man erhält also die Bedingung:

$$g = w + \frac{\lambda}{2} = 2\,(m + f) \cdot \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} + \frac{\lambda}{2} < 3\,\lambda,$$

oder für senkrechten Einfall:

$$m + f < \frac{5\,\lambda}{4\,n} = \frac{3\,\mu}{4\,n} = \underline{0{,}5\,\mu}.$$

[1]) Intensive Farbstoffe von genügender Flüchtigkeit dürfte es kaum geben.

Diese Bedingung läßt sich praktisch ohne weiteres erfüllen, da bereits Zaponlackmembranen von 0,05 μ Dicke genügende Festigkeit haben.

Es ist ein günstiger Umstand, daß in der Farbenskale dünner Blättchen einige Farben ganz besonders leicht umschlagen: Hat die Dicke $m + f$ beispielsweise den Wert $\frac{0{,}564}{n}\,\mu$ oder $\frac{0{,}287}{n}\,\mu$, so empfindet das Auge schon bei äußerst geringen Dickenänderungen (0,01 bis 0,005 μ!) deutliche Farbkontraste, wie ein Ausschnitt aus der Farbtabelle für dünne Luftschichten (z. B. Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Phys., *ältere* Auflagen) zeigt[1]):

Dicke in μ ($n = 1$)	Farbe
0,275	Tief Rot
0,282	Purpur
0,287	Violett
0,294	Indigo
⋮	⋮
0,550	Dunkel Violett-Rot
0,564	Violett
0,575	Indigo

Diese Stellen sind also günstige „Arbeitspunkte"; allerdings hauptsächlich nur für visuelle Beobachtung. Vor Beginn einer Bestrahlung bedampft man also die Membran solange mit der Flüssigkeit, bis eine solche kritische Schichtdicke $m + f$ erreicht ist.

Mit Hilfe dieser besonders leicht umschlagenden Interferenzfarben gelang übrigens auch die Beobachtung adsorbierter Schichten: Einige Flüssigkeiten schlagen sich in extrem dünner Schicht von selbst aus der Dampfphase auf den Membranen nieder. Dies kann aber nur bemerkt werden, wenn die Membran, wenigstens an einigen Stellen, eine solche kritische Farbe hat. Eine ganz rohe Abschätzung der dort beobachteten Farbumschläge ergab dann für diese Flüssigkeitsschichten eine Dicke von ungefähr 0,001 bis 0,006 μ, also auf jeder Membranseite (es wurde hier natürlich mit unberußten Membranen gearbeitet) etwa 5 bis 30 Å. Das sind also adsorbierte Schichten mit stark erniedrigtem Dampfdruck.

Für die Zwecke der Ultrarotphotographie ist es erforderlich, daß die Flüssigkeit möglichst wenig auf der Unterlage fließt, so daß Schichtdickenunterschiede sich nicht merklich ausgleichen.

[1]) In Übereinstimmung hiermit steht die Erfahrung, daß diese kritischen Farbtöne auf den Membranen im Durchschnitt wesentlich kleinere Flächen einnehmen als die anderen Farben.

Die Geschwindigkeit $\bar{v}$, mit der eine Flüssigkeitsschicht von der Dicke $\sim 0{,}1\ \mu$ an einer senkrechten Membran abwärtsfließt, infolge ihres Eigengewichtes, ist sehr klein. Selbst in einem ungünstigen Falle mit sehr geringer Zähigkeit η, wie z. B. Petroleum ($\eta = 0{,}02$ CGS), ergibt die Rechnung nur $\bar{v} = 1{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm/sec.. Diese geringe Beweglichkeit bedeutet keine Störung. Anderenfalls könnte man mit horizontaler Membran arbeiten.

Unangenehm ist unter Umständen die Nivellierung vorhandener Schichtdickenunterschiede durch die Oberflächenspannung, wie folgendes Beispiel zeigt: Strahlt man etwa ein Spektrum von nahe benachbarten, annähernd äquidistanten Linien ein (z. B. eine Rotationsschwingungsbande), so wird nach einiger Zeit die Dicke h der Flüssigkeitsschicht längs der Frequenzskale (x-Richtung) annähernd sinusförmig zwischen dem maximalen Anfangswert $h = \bar{h} + A$ und einem kleinsten Wert $h = \bar{h} - A$ schwanken ($\bar{h}$ ist dann die mittlere Schichtdicke, A die Amplitude der Schwankung). Nach der Bestrahlung werden aber die so erzeugten Oberflächenkrümmungen allmählich wieder ausgeglichen durch den kapillaren Krümmungsdruck $p = -\alpha/\varrho$ ($\alpha =$ Kapillaritätskonstante, $\varrho =$ Krümmungsradius der Oberfläche). Die Amplitude A nimmt also mit der Zeit ab. Dieser Ausgleichvorgang läßt sich rechnerisch behandeln: Mit p kennt man auch das Druckgefälle $-\partial p/\partial x$; daraus ergibt sich die Strömungsgeschwindigkeit der Substanz, und aus dieser die Nivellierungsgeschwindigkeit $-dA/dt$. Die Durchrechnung ergibt:

$$A = f(t) = A_0 \cdot e^{-\frac{\pi^4 \alpha \bar{h}^3}{3 \eta l^4} \cdot t} = A_0 \cdot e^{-\beta t},$$

also eine „Halbwertszeit"

$$\tau = \frac{\ln 2}{\beta} = \frac{\ln 2 \cdot 3 \eta l^4}{\pi^4 \alpha \bar{h}^3} \text{ sec}$$

(l ist die Wellenlänge der sin-Kurve).

Als Zahlenbeispiel wähle ich den Grenzkohlenwasserstoff Tridekan, $C_{13}H_{28}$, der aus verschiedenen weiter unten angeführten Gründen als Arbeitssubstanz sehr geeignet wäre. Es ist dann ungefähr:

$$\eta = 0{,}02 \text{ cm}^{-1} \text{ g sec}^{-1},$$

$$\alpha = 26 \text{ g sec}^{-2},$$

ferner sei

$$l = 0{,}1 \text{ mm} = 10^{-2} \text{ cm (vgl. S. 674)},$$

$$\bar{h} = 0{,}05 \text{ mm} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm},$$

dann wird also

$$\tau = \frac{0{,}694 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-8}}{97 \cdot 26 \cdot 1{,}25 \cdot 10^{-16}} \text{sec} = 1{,}38 \cdot 10^{3} \text{ sec.}$$

In $\tau = 23$ min wird also eine sinusförmig gewellte Flüssigkeitsoberfläche der hier angenommenen Art durch den Krümmungsdruck zur Hälfte eingeebnet. Dieser Effekt ist also bei der Aufnahme von linienreichen Spektren unter Umständen von sehr erheblichem Einfluß. Er muß daher bei der Wahl der Dispersion und der Spaltbreiten berücksichtigt werden (Näheres weiter unten). Die Dispersion entspricht dem Faktor l ($2\,l$ = Abstand zweier „Linien"), geht also mit der vierten Potenz ein! Fast ebenso stark geht die mittlere Schichtdicke $\bar{h}$ ein. Man wird sie möglichst niedrig halten. Der Wert α/η schwankt sehr stark und ist im allgemeinen erheblich günstiger als in dem hier gewählten Beispiel. Für Glycerin erhält man z. B. $\frac{\alpha}{\eta} = \frac{66}{10{,}7}$ und so $\tau = 77$ std.

Neben diesen speziell bei Flüssigkeiten auftretenden Störungen sind weiterhin noch andere zu erwarten. So hat bei vertikal stehender Membran die barometrische Abnahme des Dampfdruckes mit der Höhe schon einen Einfluß: Sie bewirkt eine langsame Änderung Δh der Schichtdicke h in Abhängigkeit von der Höhenlage; und zwar errechnet sich bei einem Dampfdruck von $\sim 0{,}05$ mm Hg eine Änderung

$$\Delta h = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm pro cm Höhendifferenz und sec.}$$

Das bedeutet bei Beobachtung mit Na-Licht einen kräftigen Kontrast nach etwa 3 Minuten. Bei den bisher wirklich benutzten Petroleumfraktionen ist der gleiche Effekt nach frühestens etwa 15 Minuten zu erwarten und wäre nach dieser Zeit nicht mehr genau meßbar.

Die Abnahme ließe sich übrigens immer ausreichend kompensieren durch etwas ungleichmäßige Bedampfung bzw. durch wagerechte Lagerung der Membran und entsprechende Knickung des Strahlenganges.

Untersuchungen über rein statistische Schwankungen der Schichtdicke stehen noch aus.

Die meisten leicht erreichbaren und auch sonst geeigneten Flüssigkeiten sind von beschränkter chemischer Reinheit oder gar komplizierte Gemische. Es entstehen dann folgende Schwierigkeiten: Beim Herstellen einer dünnen Schicht (z. B. aus Petroleum oder Leichtöl) durch Aufdampfen im Vakuum werden vorwiegend die flüchtigeren Bestandteile des Gemisches aus dem erwärmten Vorratsbehälter verdampfen. Die so entstehende dünne Schicht hat also einen etwas höheren Dampfdruck als der Vorrat und wird daher

langsam wieder zurückdestillieren, d. h. die Schicht hat nur eine beschränkte Lebensdauer. Dieser Unterschied im Dampfdruck läßt sich zwar durch mehrfaches Nachdampfen etwas herabsetzen, indem sich dann allmählich auf der Membran die schwerer flüchtigen Bestandteile des Gemisches anreichern; aber trotzdem bedeutete die beschränkte Lebensdauer bei den bisherigen experimentellen Arbeiten eins der unangenehmsten Hindernisse. Es lag nun nahe, den Dampfdruck der Schicht irgendwie zu erniedrigen, so daß er gleich dem des Vorrats wird. Das läßt sich beispielsweise dadurch erreichen, daß man vorher auf die Zaponlackmembran eine äußerst geringe Menge sehr schwer flüchtigen Öles bringt. Eine so vorbereitete Membran braucht nachher in der Kammer gar nicht bedampft zu werden; denn es schlägt sich aus dem Dampf des in der Kammer befindlichen eigentlichen Ölvorrats von selbst eine Schicht auf der Membran nieder: Der Dampf löst sich heftig in dem schwer flüchtigen „Impfstoff", bis eine Gleichgewichtskonzentration erreicht ist. Derartige Schichten halten sich nun in der Tat nahezu beliebig lange, sind aber auch recht unempfindlich. Ferner zeigen die mit ihnen hergestellten Aufnahmen eine unnatürliche Verstärkung der Körperkanten. Fig. 2 ist hergestellt als „Ultrarot-Schattenbild" des in Fig. 16 wiedergegebenen kleinen schwalbenschwanzförmig ausgeschnittenen Blechstreifens. Fig. 2 vermittelt aber nicht den Eindruck einer solchen *Fläche* als Schattenwerfer, sondern den einer schattenwerfenden *Drahtfigur* gleicher Gestalt. (Der in das Bildfeld hineinragende Stab gehört zur Apparatur.)

Fig. 2. Ultrarot-Schattenbild von einem schwalbenschwanzförmigen Blechstreifen (vgl. Fig. 16), aufgenommen mit einer Ölschicht, die durch „Impfung" der Membran mit Schweröl erzeugt wurde.

Außerdem zeigen alle Gemische noch einen weiteren Nachteil. Unter der Voraussetzung, daß die Gesetze über den Dampfdruck von Gemischen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis auch bei so kleinen Mengen volle Gültigkeit besitzen, ist folgendes zu erwarten.

Angenommen, es sei gelungen, aus dem Vorratsgemisch eine dünne Schicht zu erzeugen von genau derselben prozentualen Zusammensetzung wie der Vorrat. Ihre Menge sei klein gegenüber der Vorratsmenge. Dann hat diese Schicht zwar keine beschränkte Lebensdauer mehr, denn ihr Dampfdruck ist der gleiche wie der des Vorrats. Aber dieser Gleichgewichtszustand der Schicht mit dem Dampf ist kein völlig indifferenter wie bei chemisch einheitlichen Substanzen, sondern der Dampfdruck ändert sich mit der Schichtdicke, also speziell während einer Ultrarotbestrahlung: er

sinkt an den bestrahlten Stellen infolge vorwiegender Verdampfung der flüchtigeren Komponenten. Das bewirkt (außer einem ständig sinkenden Nutzeffekt; s. unten) nach Unterbrechung der Bestrahlung dort eine vermehrte Kondensation, bis das Gleichgewicht mit dem darüber befindlichen Dampf wieder hergestellt ist. So geht die mit der Bestrahlung erzielte Schichtdickenänderung zum großen Teil wieder verloren.

Andererseits könnte man mit passend zusammengesetzten derartigen Gemischen große Intensitätsunterschiede erfassen, da ja an den stark bestrahlten Stellen der Wirkungsgrad des Prozesses infolge lokaler Dampfdruckerniedrigung bald erheblich sinkt und schließlich überhaupt nichts mehr verdampft. Derartige Gemische würden also „weich" arbeiten.

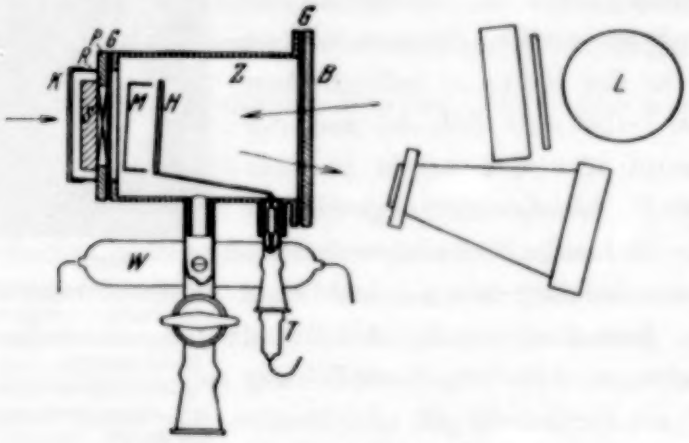


Fig. 3. Die Bestrahlungskammer.

2. *Die Versuche.* Als Vakuumgefäße wurden hauptsächlich Metallkammern mit abnehmbaren Stirnfenstern benutzt. Fig. 3 zeigt ein solches Gefäß in der Aufsicht (Schnitt).

Der Messingzylinder Z wird links verschlossen durch eine runde Metallplatte P mit quadratischem Fensterausschnitt, auf den ein NaCl-Fenster S ($50 \times 50{,}9$ mm²) aufgekittet ist. R ist ein Ring, der eine Schutzkappe K trägt. Die rechte Stirnseite des Messingzylinders wird abgeschlossen durch ein Beobachtungsfenster B aus Glas. G sind Gummidichtungen. Zur Pumpe führt ein Ansatz mit Absperrhahn und Widerstandsmanometer W. Zum Evakuieren der Anordnung diente eine zweistufige Hg-Pumpe. Das erforderliche Vakuum von $^1/_{100}$ bis $^1/_{20}$ mm Hg hielt sich trotz der einfachen Gummidichtungen sehr gut. Die zu bestrahlende Membran M ist auf einem Messingring (Durchmesser 40 mm) aufgezogen, der auf einem nicht gezeichneten kleinen Gestell verschraubt wird. Der Ring beschlägt, wie alle übrigen metallischen Oberflächen, beim Arbeiten sehr stark mit Öl. Man darf daher die Membran nie ganz bis zum Rande berußen, da sonst von dem Ring her ständig Öl kapillar in die Rußschicht eindringt, wodurch sie unbrauchbar wird. Die Dicke der Rußschicht wurde im allgemeinen so bemessen, daß sie praktisch undurchsichtig war. Nur hell leuchtende

Körper, wie etwa die Wendel einer Glühlampe, waren gut sichtbar. Gegenüber der Membran befindet sich eine bewegliche kleine Heizspirale H, die mit der zu benutzenden Flüssigkeit getränkt ist. Letztere wird durch mäßiges Heizen der Spirale auf die Membran aufgedampft[1]). Dann wird die Spirale durch ihren drehbaren Träger T beiseite gedreht, so daß man durch B hindurch die ganze Membran während der Bestrahlungen betrachten und auch photographieren kann. Diese photographischen Aufnahmen wurden mit einer gewöhnlichen photographischen Kamera hergestellt unter Verwendung geeigneter Platten- und Farbfilterkombinationen (Farbfilter: Schottsches Farbglas GG 11, 2 mm oder BG 3, 1 mm. Aufnahmematerial: Agfa-Kontrastplatten und Perutz-Silbereosinplatten). Als Beleuchtung diente eine 200 Watt-Lampe L, deren Wärmestrahlung durch eine Küvette mit Wasser und ein Schottglas BG 9, 3 mm, zurückgehalten wurde. Um das bereits an B teilweise reflektierte Beobachtungslicht möglichst nicht in die Kamera zu leiten, mußte die Membran M etwas gegen die Ebene von B geneigt werden. Wenn die photographische Aufnahme der bestrahlten Membran erledigt ist, braucht man nur die Ölreste fortzudampfen durch eine allgemeine kurze Bestrahlung, z. B. mit einer Glühlampe. Danach kann man dann gleich mit einer neuen Bedampfung und Exposition beginnen, ohne daß zwischendurch Luft eingelassen zu werden braucht. So kann man oft einen ganzen Tag über mit demselben Vakuum arbeiten. Mit einer sorgfältig hergestellten Membran lassen sich sehr viele Expositionen machen, ehe sie verdirbt (durch Verölen der Rußschicht usw.).

Die Auswahl einer geeigneten Flüssigkeit zur Erzeugung der Schicht war schwierig; denn es sind mehrere Anforderungen zugleich zu erfüllen: Die Substanz soll chemisch einheitlich sein aus den oben erwähnten Gründen: ferner möglichst indifferent, damit sie weder die Zaponlackmembran[2])

[1]) Man kann auch ohne jede Heizeinrichtung die Membran mit einer Flüssigkeitsschicht versehen: Man kühlt sie vorübergehend sehr gleichmäßig ab, indem man sie in Strahlungsaustausch mit einem kalten Körper bringt (flüssige Luft oder festes CO_2). Einige Vorversuche in dieser Richtung sprechen für die Brauchbarkeit der Methode.

[2]) Einige Versuche, die Zaponlackmembran durch anderes Material zu ersetzen oder sie durch einen dünnen Quarzüberzug (vgl. H. C. Burger u. P. H. van Cittert, ZS. f. Phys. **66**, 218, 1930) vor chemischen Einwirkungen zu schützen, führten bisher noch zu keinem Erfolg.

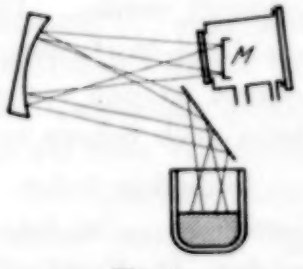


Fig. 4.
Kühlung der Membran M (zur Schichterzeugung) durch Abstrahlung in ein Gefäß mit flüssiger Luft.

noch irgendwelche anderen Teile der Apparatur angreift (Metallteile, Dichtungen, Kittstellen, NaCl-Fenster).

Überdies kommen für feinere Aufnahmen nur solche Stoffe in Frage, die zusammenhängende Schichten mit Interferenzfarben bilden, die also die Unterlage vollkommen benetzen. Leider konnte trotz sehr zahlreicher Proben bisher keine Substanz gefunden werden, die alle diese Anforderungen gleichzeitig ohne Einschränkung erfüllt und außerdem noch den geeigneten Dampfdruck in der Größenordnung von $^1/_{100}$ mm Hg aufweist. [Hier nur einige ganz wenige Beispiele: Glycerin (zu kleiner Dampfdruck), Dekalin (zu großer Dampfdruck), α-Bromnaphthalin (keine zusammenhängende Schicht), Äthylen-Glykol (geringe Quellung der Membran), Benzoesäure-Äthylester (zerstört die Membran) usw.]

Daher mußte vorläufig mindestens eine der genannten Anforderungen zurückgestellt werden: Alle bisherigen Ultrarotaufnahmen mit Flüssigkeiten wurden durchgeführt mit *Gemischen*; und zwar wurden besonders hergestellte[1]) enge Petroleumfraktionen benutzt, also Gemische aus zahlreichen Gliedern der Reihe C_nH_{2n+2}, und zwar wurde hauptsächlich eine Fraktion benutzt, deren Siedegrenzen angegeben waren mit 260 bis 280° C bei 1 Atm.

Diese Fraktionen hatten also die oben bereits geschilderten Nachteile eines Gemisches und außerdem noch einige weitere: Die beim Arbeiten ständig frei werdenden flüchtigsten Bestandteile beteiligen sich nicht an dem Prozeß auf der Membran, erhöhen aber den Druck in der Kammer bald so sehr, daß dadurch die Diffusionsgeschwindigkeit auch der anderen Moleküle außerordentlich stark verringert wird (sehr unerwünschte „Desensibilisierung"). Es mußte daher ein Ausfriertäschchen angebracht werden: Eine dritte Bohrung des Absperrhahnkükens führte abwärts zu einem kleinen Blindsack (Durchmesser ~ 0,8 cm, Länge 10 cm), der mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Die Wirkung konnte durch die Hahnstellung abgestuft werden. Die Maßnahme an sich bedeutet leider eine weitere erhebliche Entfernung von dem idealen Gleichgewichtszustand, wie er erstrebt ist und wie er z. B. ursprünglich bei der Verwendung von Naphthalin auch nahezu erreicht war.

Immerhin ließen sich trotz dieser Nachteile schon mit derartigen Gemischen — im folgenden kurz als Öle bezeichnet — gute Fortschritte erzielen. Die Empfindlichkeit beträgt etwa das 50fache von der der Naphthalinschichten: Eine in 2 m Entfernung aufgestellte Hefnerkerze bewirkt

[1]) Laboratorium Dr. Fränkel u. Dr. Landau, Berlin-Oberschöneweide.

in etwa 2 Minuten einen deutlichen Farbumschlag, der rechnerisch bei Annahme völliger Verlustfreiheit nach etwa $1^1/_4$ Minuten zu erwarten ist. Hierzu ist allerdings einschränkend zu bemerken, daß z. B. $^1/_2$ HK in derselben Entfernung den gleichen Farbumschlag in 4 Minuten noch nicht bewirkt, sondern erst nach merklich längerer Zeit. Es ist zu vermuten, daß dies ganz sekundäre Ursachen hat und durch Verwendung chemisch einheitlicher Substanzen und bester Membranen vermieden werden kann. Vorläufig allerdings bleibt hierdurch der Wert langer Expositionszeiten noch illusorisch.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die erreichbare Zeichenschärfe. Es war zu befürchten, daß die in der absorbierenden Rußschicht[1]) entstehende Wärme durch Querleitung zunächst stark verteilt werden würde, ehe sie zur Verdampfung verbraucht wird. Denn die meiste Wärme entsteht ja in den der Membran entfernteren Teilen der Rußschicht, auf der Seite, wo die Strahlung auffällt.

a Fig. 5. b

Strichraster zur Feststellung der erreichbaren Zeichenschärfe;
a) normale Photographie, 2,7-fach lineare Vergrößerung,
b) Ultrarotaufnahme 1 : 1, *nachträglich* für die Reproduktion 2,7-fach vergrößert.

Der größte Teil der entstehenden Wärme muß also erst fast die ganze Rußschicht durchströmen, ehe er die Membran mit der verdampfenden Schicht erreicht. Gerade während dieser Strömung fließt natürlich viel Wärme auch zur Seite. Für feinere Arbeiten dürfte es sich also unter Umständen empfehlen, daß man ruhig auf gute Energieausbeute verzichtet und mit einer dünnen Rußschicht arbeitet, die beispielsweise nur 50% absorbiert, statt mit einer doppelt so dicken Schicht, die auch nur 25% mehr absorbiert, aber sehr viel stärker querleitet. Sehr wünschenswert ist ein möglichst hoher Wert der Absorptionskonstanten γ. $\gamma_{\text{Ruß}}$ sinkt nach längeren Wellen erheblich, so daß schon im mittleren Ultrarot bald andere Absorbenzien vorzuziehen sind. Um nun die Querleitung genauer beurteilen zu können, wurde mit einer Teilmaschine auf einer versilberten Glasplatte ein System von 21 Strichen hergestellt. Die einzelnen Striche hatten eine Breite von $^1/_{10}$ mm; die 20 Zwischenräume betrugen $^{20}/_{100}$, $^{19}/_{100}$, $^{18}/_{100}$ ... $^1/_{100}$ mm (Fig. 5a, etwa das 2,7fache der natürlichen

[1]) Systematische Untersuchungen mit anderen Absorptionsmitteln, wie z. B. Wismut-Schwarz oder Silber-Gelatineemulsion, stehen noch aus.

Größe. Die letzten drei Striche waren nicht mehr getrennt). Das ganze System war also $21 \cdot {}^{1}/_{10} + \frac{20}{2} \cdot ({}^{1}/_{100} + {}^{20}/_{100}) = 2{,}1 + 2{,}1 = 4{,}2$ mm breit. Von diesem Gegenstand wurden Ultrarotphotographien im Maßstab 1 : 1 hergestellt, von denen eine in Fig. 5 b wiedergegeben ist, ebenfalls *etwa 2,7fach vergrößert*. Man kann dort noch die Zwischenräume bis etwa ${}^{9}/_{100}$ mm Breite gut erkennen. Die Ultrarotmembranen zeichnen also etwa so, wie Photoplatten mit einer Korngröße von $\sim {}^{1}/_{20}$ mm $= 50\ \mu$ zeichnen würden. Im Bedarfsfalle könnte man durch sehr vollkommene Justierung und Verwendung möglichst dünner Rußschichten sicher noch weiterkommen.

Die hier erreichte Zeichenschärfe ist aber für viele ultrarote Spektralaufnahmen schon ausreichend. Ferner bleibt immer noch der Ausweg, die Spaltbreite und die Dispersion gleichmäßig um einen geeigneten Betrag zu vergrößern; dann bleibt die erforderliche Bestrahlungszeit ungeändert, und man erhält ein entsprechend breiteres Spektrum, welches dem ursprünglichen schmaleren optisch genau gleichwertig ist. Nur die *Registrierung* auf der Membran verläuft jetzt günstiger, „relativ schärfer". [Neben der Wärmequerleitung im Ruß sinkt dann zugleich auch die Querströmung in der Flüssigkeitsschicht sehr stark ab, und zwar bei doppelter Dispersion auf ${}^{1}/_{16}$ (vgl. S. 668).] Bei der zurzeit erreichten Zeichenschärfe muß man also beispielsweise die Dispersion stets so groß wählen, daß bei einer Spaltbreite von $\sim {}^{1}/_{10}$ mm alle gewünschten Einzelheiten im Spektrum vorhanden sind.

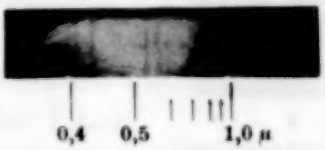


Fig. 6.
Emissionslinien einer Hg-Bogenlampe, Spalt 0,4 mm.

Es wurden nun einige praktische Anwendungen der Ultrarotphotographie gemacht zur Erprobung ihrer gegenwärtigen Leistungsfähigkeit an einigen charakteristischen Beispielen. Zunächst wurde eine Aufzeichnung des Spektrums einer Hg-Bogenlampe versucht. Fig. 6 zeigt eine derartige Aufnahme von 4358 Å bis ins Ultrarot nach einer Exposition von etwa 2 Minuten bei sehr breitem Spalt (0,4 mm) mit einem 60°-Quarzprisma von 5×5 cm² Seitenfläche. Zu dieser Aufnahme diente, wie zu allen folgenden, ein Spiegelspektrometer von Schmidt & Haensch (Durchmesser und Brennweite der Spiegel 4,9 und 34 cm). Man erkennt fünf Linien bzw. Liniengruppen:

4358, 5461, 5791, 10139, 11290.

Das Spektrum ist blaß und unscharf, da die Ölschicht während der Bestrahlung langsam etwas uneben (fleckig) wurde und dann keine einheitliche

Interferenzfarbe zeigte. Diese Störung ist bisher sehr häufig und dürfte ihre Ursache in kleinen Unebenheiten der Zaponlackoberfläche haben, die sich durch Ändern der Lackmischung wahrscheinlich noch vermeiden lassen werden; vorläufig sind sie sehr störend. (Auf anderen Unterlagen, wie z. B. Glas, bleiben die Ölschichten vollständig klar.)

Es ist noch darauf hinzuweisen, daß die Kontraste auf der Photoplatte — bei der oben geschilderten einfachen Belichtungsmethode — natürlich nur ein sehr unvollkommener Maßstab sind für die auf der Ölschicht tatsächlich entstandenen Dickenunterschiede und damit auch für die Intensität der einzelnen Spektrallinien. Derartige Intensitätsmessungen ließen sich aber mit monochromatischer Beleuchtung sehr wohl durchführen: Man dampft gerade soviel Öl auf die Membran, daß sich für die Beobachtungsfrequenz minimale Reflexion ergibt. Ein eingestrahltes Spektrum erscheint dann hell auf dunklem Grunde, und zwar ist die Helligkeit ein eindeutiges (wenn auch nicht lineares) Maß für die Intensität der einzelnen Linien, solange an der Stelle der stärksten Linie nicht die maximale Reflexion überschritten wird.

Selbstverständlich kann man ganz entsprechend dasselbe Spektrum auch dunkel auf hellem Grunde entstehen lassen, indem man die Membran vor der Exposition so bedampft, daß sie gerade *maximale* Reflexion zeigt. So war es z. B. bei der Hg-Aufnahme geschehen. Es hat also bei dieser Interferenzfarbenmethode gar keinen Wert, zwischen Negativen und Positiven zu unterscheiden.

In der Absicht, nun die bekannte Rotationsschwingungsbande von HCl bei 3,46 μ zu photographieren, wurde ein kleines zylindrisches Absorptionsrohr von 10 cm Länge und 4 cm Durchmesser, das an den Stirnflächen durch Glimmerplatten verschlossen war, mit HCl-Gas von 1 Atm. gefüllt. Als Strahler diente, wie bei allen folgenden Spektralaufnahmen, ein Nernstbrenner. Es zeigte sich sofort, daß das ganze Spektrum schwach kanneliert war durch Interferenzminima der etwas zu dünnen Glimmerplatten (vgl. Schaefer-Matossi, Das ultrarote Spektrum, S. 143). Eine derartige Störung, die auf einer Photographie auf den ersten Blick erkannt wird, kann bei punktweiser Ausmessung des Spektrums erst viel später festgestellt werden oder gar schwere Täuschungen hervorrufen. Der Glimmerverschluß wurde durch dickere Quarzplatten ersetzt und dann die HCl-Bande aufgenommen: Fig. 7 ist mit einer fehlerhaften Membran hergestellt. Man erkennt aber neben einigen H_2O- und C_2O-Banden mehrere Linien (hell auf dunklem Grunde) der HCl-Rotationsschwingungsbande bei 3,46 μ, deren Mitte an der ausfallenden Nullinie deutlich zu erkennen ist. Fig. 8

zeigt eine andere klarere Aufnahme der HCl-Bande allein, nachträglich schwach vergrößert. (Dispersion in beiden Fällen: Ein 60°-Quarzprisma + ein 60°-CaF_2-Prisma, 5×5 cm². Das letztere wäre auch entbehrlich gewesen.) Bestrahlungszeit etwa 3 bis 5 min.

Zum Vergleich mit den ersten seinerzeit auf besondere Weise durch Eigenabsorption photographierten Naphthalinspektren[1]) wurden einerseits Aufnahmen mit Ölschichten hergestellt, andererseits wurde das Naphthalinspektrum auch noch in der üblichen Weise mit einem Mikroradiometer grob ausgemessen. Für beide Zwecke wurden aus der erstarrten Oberfläche einer Naphthalinschmelze klare Naphthalinplättchen von verschiedener Dicke (0,1 bis 3 mm) herausgeschnitten und vor dem Eintrittsspalt des Prismenspektrometers angebracht. Bei den Messungen mit dem Mikro-

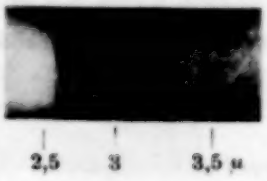


Fig. 7.
Die Rotationsschwingungsbande von HCl-Gas bei 3,46 μ, ferner einige CO_2- und H_2O-Banden.

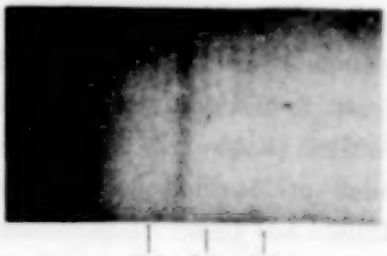


Fig. 8. Die HCl-Bande allein.

radiometer wurde ein CaF_2-Prisma von 54° brechendem Winkel und 4×5 cm² Seitenlänge benutzt. Die Spalte und Naphthalinplättchen hatten folgende Abmessungen:

λ in μ:	1—2,5	2,5—5	5—7	7—9
Spaltbreite mm	0,05	0,2	0,6	1
Plattendicke mm . . .	3 und 0,5		0,2	0,1

Die Messungen sind in den Kurven der Fig. 9 dargestellt und zeigen gute Übereinstimmung mit den Spektralaufnahmen Fig. 11 und 12.

Fig. 10 zeigt zunächst das Grundspektrum des Nernstbrenners mit den Absorptionsstellen von CO_2 und H_2O. (Eine Absorption der Öldämpfe in der Kammer wurde nicht beobachtet.) Bei dieser Aufnahme erscheint die CO_2-Bande bei 4,27 μ hell auf dunklem Grunde, während sich die andere Absorptionsstelle bei 2,6 μ dunkel auf hellem Grunde abhebt. Als Ursache erkennt man deutlich die übermäßig starke Verdampfung der Ölschicht

[1]) M. Czerny, l. c.

im kurzwelligen Gebiet, etwa bis 3 μ. Die Spaltbreite betrug etwa 0,2 mm, die Bestrahlungszeit etliche Sekunden.

Fig. 11 zeigt nun die Absorption eines sehr dünnen Naphthalinplättchens ($\sim$ 0,1 mm) (Spaltbreite und Bestrahlungszeit wie bei Fig. 10). Es erscheinen also außer den Absorptionsstellen des Grundspektrums nur die stärksten Absorptionen des Naphthalins: Bei 3,3 μ, zwischen 5 und 6 μ und

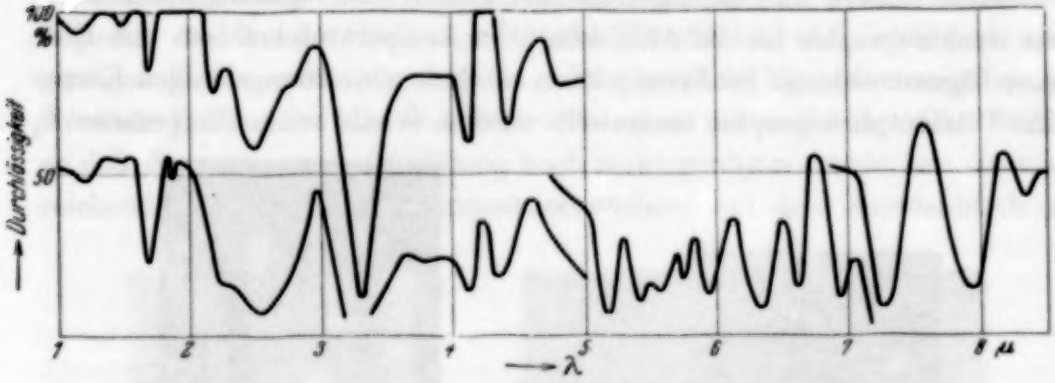


Fig. 9.
Durchlässigkeitskurven von Naphthalin, gemessen mit dem Mikroradiometer.

Fig. 10.
Hauptabsorptionsstellen der Zimmerluft. Bestrahlung etliche Sekunden.

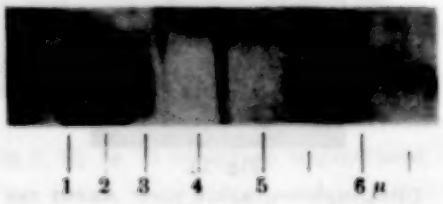


Fig. 11.
Absorptionsspektrum des Naphthalins zwischen 2 und 6,5 μ. Bestrahlung etliche Sekunden.

Fig. 12.
Absorptionsspektrum des Naphthalins zwischen 1,5 und 3 μ; nach $\sim$ 1 min.

bei 6,3 μ. Als Ergänzung dazu gibt Fig. 12 bei größerer Dispersion (60°-Quarzprisma) und etwas engerem Spalt ($\sim$ 0,15 mm) die kurzwelligeren schwächeren Naphthalinabsorptionen von 1,7 bis etwa 2,8 μ mit dickerer Platte (0,5 mm). Bestrahlungszeit etwa 1 Minute. Alle diese Spektrogramme zeigen sehr anschaulich die überragende Intensität in der Gegend von 1,5 μ. Dort ist die Schicht immer bereits völlig verdampft, wenn die langwelligeren Teile des Spektrums eben erst erscheinen.

Der Fortfall des zweiten Spektrometerspaltes beim photographischen Verfahren bedeutet unter sonst gleichen Verhältnissen einen Vorteil, da ja der zweite Spalt durch seine endliche Breite auch einen Teil zur Nivellierung der Meßkurve beiträgt. Erst bei Spaltbreiten, die geringer sind als $\sim {}^1/_{10}$ mm, wird dieser Vorteil des photographischen Verfahrens kompensiert durch die oben besprochene Verteilung der Wärme in der Rußschicht.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Ultrarotphotographie außer zur Spektrographie ist die Abbildung von Temperaturstrahlern mit Hilfe ihrer Eigenstrahlung. Im Prinzip kann von jedem strahlungsfähigen Körper eine Ultrarotphotographie hergestellt werden, sobald seine Temperatur T_1

Fig. 13.
Ultrarotphotographie einer Anode mit Hilfe ihrer ultraroten Eigenstrahlung. Bestrahlungszeit wenige Sekunden.

Fig. 14.
Gewöhnliche Photographie der benutzten Anode; Maßstab 1 : 1.

höher oder niedriger ist als die Zimmertemperatur T_0. Mit Hilfe des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes ermittelt man dann bei gegebenen Temperaturwerten leicht die Bestrahlungszeit τ, die erforderlich ist, um einen starken Farbkontrast, also ein deutliches Bild des Gegenstandes hervorzubringen.

Bei Verlustfreiheit, vollständiger Schwärze von Strahler und Membran und einem Öffnungsverhältnis (Hohlspiegeldurchmesser d : Bildweite b) von beispielsweise 1 : 6 benötigt man dann zu einer weitgehenden Umstimmung der Interferenzfarben etwa folgende Bestrahlungszeiten τ:

T_1 in °C	— 273	0	+ 10	16	20	60	100
τ in min	0,1	0,5	1,3	7	2,5	0,13	0,05

(Zimmer- und Membrantemperatur $T_0 = 17°$ C.)

Im allgemeinen dürften die Verluste bei leidlich schwarzen Strahlern kaum wesentlich größer sein als etwa 50%. Die Belichtungszeiten sind also

dann recht kurz und lassen eine gute Verwendbarkeit der Ultrarotphotographie für viele wärmetechnische Untersuchungen erhoffen: z. B. um die Temperaturverteilung schwer zugänglicher Gegenstände festzustellen, bei denen ein punktweises Abtasten mit Thermospitzen zu umständlich oder unmöglich ist. Fig. 13 zeigt als Beispiel die Ultrarotphotographie einer stark belasteten [4 Watt[1])] Anode einer Gleichrichterröhre (Telefunken RGN 1503). Die Bestrahlungszeit betrug nur wenige Sekunden, obgleich das Anodenblech eine blanke Oberfläche, also bestimmt sehr geringes Emissionsvermögen hatte. Die benutzte Membran zeigt einige störende Falten und die Ölschicht eine schon etwas fleckige Oberfläche, so daß die vorliegende Abbildung noch nicht genügen würde, um ein ausreichendes Bild von der Temperatur*verteilung* auf dem Anodenblech zu

Fig. 15.
Geschwärzter Glaskolben mit Wasserfüllung von 90° C, aufgenommen mit Hilfe seiner ultraroten Eigenstrahlung. (Exp. ~ 30 sec).

Fig. 16.
Die zu Fig. 2, 13, 14, 15 benutzten Gegenstände.

geben. Aber hierzu ist lediglich die Aufnahmetechnik zu verbessern. Die hinter dem Anodenblech oben und unten hervorragenden Enden der drei Heizfäden erscheinen bereits unnatürlich verbreitert, da sie am stärksten strahlten. Diese Stellen sind also „überbelichtet". Dabei waren die Fäden unterheizt (2,0 statt 2,5 Volt normal) und zeigten sichtbare Glut nur in den mittleren Teilen, die von dem Anodenblech vollständig verdeckt sind.

Ferner ist deutlich zu sehen, daß die an sich sehr schwache Strahlung blanker Metalloberflächen in Abweichung vom Lambertschen cos-Gesetz bei streifender Emission noch am stärksten ist: Die schrägen Schmalwände des Anodenmantels (von denen die Seitenflügel abgehen) strahlten am stärksten.

Fig. 15 zeigt einen Strahler von etwa 90° C, einen geschwärzten Glaskolben, in dem sich heißes Wasser befindet. Benutzte Optik: $b : d = 6 : 1$;

[1]) Selbst bei einer Anodenbelastung von nur 0,5 Watt wurde schon nach einigen Minuten ein (allerdings sehr unvollkommenes) Abbild erhalten.

Bestrahlungszeit $\sim {}^1/_2$ Minute (berechnet: $\sim$ 4,5 sec). Der Grund für den geringen Nutzeffekt liegt hauptsächlich in der sehr unvollkommenen Schwärze von Strahler *und* Absorber; ferner waren die Verluste am Spiegel beträchtlich. Fig. 14 und 16 zeigen die zu den Aufnahmen 2, 13 und 15 benutzten Gegenstände.

Die Expositionszeiten werden zurzeit hauptsächlich beschränkt durch die Unreinheit der verdampfenden Substanzen und die kleinen Unebenheiten der Zaponlackmembranen, wie oben erwähnt.

Aber nach Überwindung dieser mehr technischen Schwierigkeiten dürften sich bei der erreichten Zeichenschärfe und Empfindlichkeit mit diesem photographischen Verfahren schon bei mäßigen Expositionszeiten Spektrogramme von erheblich größerer Auflösung herstellen lassen, als es mit den gebräuchlichen Strahlungsmeßinstrumenten möglich ist. Denn letztere werden meist schon bis an die Grenze der Brownschen Molekularbewegung ausgenutzt. Gerade darin liegt aber ein sehr wesentlicher Vorteil des photographischen Verfahrens, daß es über derartige Schwankungen hinwegintegriert und die Strahlungswirkungen zeitlich akkumuliert[1]). Auch die Intensitätsschwankungen der Strahlungsquellen bedeuten hier keine Störung mehr.

Herrn Prof. Dr. M. Czerny, der die Anregung zu dieser Arbeit gegeben hat, bin ich für die vielen wertvollen Hinweise und für das große Interesse an dem Fortschreiten der Untersuchung sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Geheimrat Prof. Dr. Nernst danke ich für die Überlassung der Institutsmittel zur Durchführung der Arbeiten. Herrn Privatdozent Dr. H. Fischer vom Chemischen Institut der Universität Berlin danke ich für die liebenswürdige Beratung und Unterstützung bei der Auswahl organischer Substanzen.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Reichstagsufer 7—8.

[1]) Und zwar theoretisch über beliebig lange Zeiten, während die anderen Instrumente das nur in unvollkommener Weise bis zur Erreichung des Endausschlages tun können (vgl. hierüber eine demnächst erscheinende Veröffentlichung von M. Czerny).

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.)

Kaltes Temperaturleuchten.

Von **A. Güntherschulze** und **Hans Betz** in Dresden.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1932.)

Von kalter Temperaturstrahlung kann gesprochen werden, wenn die die Strahlung anregenden Elektronen sich auf einer bestimmten hohen Temperatur, die angeregten Atome jedoch auf gewöhnlicher Temperatur befinden. — Derartige Verhältnisse scheinen beim Leuchten einer elektrolytischen Ventilanode während der Formierung vorzuliegen. Deshalb wurde das Leuchten der Ventilanoden, insbesondere das des Al, von der Reizschwelle des Auges an bis zu den höchsten erreichbaren Helligkeiten photometriert. — Das Leuchten beginnt bei Al bei genügend großer Stromdichte bereits bei 2,3 Volt, bei den anderen Ventilmetallen erst bei 20 bis 50 Volt. Bei Al steigt die Helligkeit anfänglich mit dem Exponenten 7,4 der Formierungsspannung und endet mit dem Exponenten 0,71. Der aus der Annahme eines Temperaturleuchtens folgende Zusammenhang zwischen Helligkeit und Spannung zeigt sich bei Al in verdünnter Zitronensäurelösung sogar quantitativ bestätigt. — Von der Konzentration des Elektrolyten ist die Helligkeit unabhängig. Eine gewisse Abhängigkeit von der Art des Elektrolyten wird durch störende mehr oder weniger große Löslichkeit des Al in den verschiedenen Elektrolyten erklärt. Verunreinigungen des Al sind von größtem Einfluß auf die Helligkeit, eine Erscheinung, die in einer weiteren Arbeit näher untersucht werden soll.

Der Titel der Arbeit scheint einen hoffnungslosen Widerspruch in sich zu bergen. Denn Temperaturleuchten pflegt sich bei 1000° und mehr abzuspielen. Es entsteht dadurch, daß bei hinreichenden Temperaturen sich Elektronen des strahlenden Körpers gegenseitig anregen. Die Gegenseitigkeit erscheint nicht nötig. Beim Leuchten der Gase haben wir auch keine Gegenseitigkeit. Schnelle freie Elektronen regen durch Stoß die Elektronen langsamer Atome an. Sollte nicht Ähnliches auch bei festen Körpern möglich sein?

Wir ersinnen folgendes Schema: In einen festen durchsichtigen Körper, der keine freien Elektronen enthält, also ein Nichtleiter ist, bringen wir irgendwie von außen Elektronen hinein. An den Körper legen wir ein sehr großes elektrisches Feld. Dann sind zwei Fälle denkbar:

1. Die Elektronen strömen unter der Wirkung des Feldes so, daß sie zwischen zwei Stößen eine gewisse kinetische Energie erlangen, die sie

beim nächsten Zusammenstoß völlig wieder abgeben. Dann läßt sich annehmen, daß die Energie der Elektronen um eine mittlere nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz gruppiert ist, genau wie bei der Temperaturstrahlung. Ist die mittlere Elektronenenergie groß genug, wozu nicht viel gehört, so regen sie die getroffenen Atome zur Strahlung sichtbaren Lichtes bei einer bestimmten, ihrer mittleren Energie entsprechenden Temperatur an.

Vergrößern wir die Dicke des strahlenden festen Körpers und zugleich die Spannung, so daß das Feld konstant bleibt, so nimmt die Helligkeit proportional der Dicke des festen Körpers zu, solange keine Selbstumkehr stattfindet. Seine Strahlungstemperatur bleibt konstant.

2. Der Mechanismus der Elektronenströmung ist so, daß die Elektronen von der Energie, die sie im Felde zwischen zwei Zusammenstößen gewinnen, im Mittel nur einen mehr oder weniger großen Bruchteil abgeben. Dann läßt sich wieder eine annähernd Maxwellsche Energieverteilung der Elektronen annehmen, aber ihre mittlere Energie nimmt jetzt von der Kathodenseite zur Anodenseite des strahlenden Körpers zu und erreicht an der Anodenseite ihren größten Wert.

Da nun die sichtbare Temperaturstrahlung mit einer hohen Potenz der mittleren Energie (mittleren Temperatur) der Elektronen zunimmt, überwiegt die in der Nähe der Anode von den Elektronen höchster Temperatur ausgesandte Strahlung die übrige so sehr, daß sie allein maßgebend ist. Vergrößern wir jetzt die Dicke des Strahlers zugleich mit der Spannung, halten also wieder die Feldstärke in ihm konstant, so steigt jetzt die maßgebende Elektronentemperatur vor der Anode proportional der Spannung an.

Die photometrische Helligkeit der Strahlung eines solchen Körpers muß also mit seiner Dicke oder der an ihm liegenden Spannung zunehmen, wie die Strahlung eines auf hoher Temperatur befindlichen normalen Strahlers mit der Temperatur zunimmt.

Dagegen kann sich die Helligkeit bei einer gegebenen Temperatur von der des gewöhnlichen Temperaturstrahlers gewaltig unterscheiden. Denn bei letzterem beteiligt sich jedes Atom an der Strahlung, und an der Oberfläche liegen schon etwa 10^{16} Atome/cm^2. Da ein Metall bei 100 Atomlagen noch ganz gut durchsichtig ist, können wir größenordnungsmäßig mit mehr als 10^{18} strahlenden Atomen/cm^2 rechnen.

Die entsprechende Menge Elektronen durch einen Isolator strömen zu lassen, erscheint unmöglich. Schon hierdurch wird die Helligkeit außer-

ordentlich verringert. Noch viel weiter geht diese Verringerung, wenn die stoßenden Elektronen nicht die Atome des festen Körpers selbst zum Leuchten anregen, sondern nur bestimmte, in ihm in sehr geringer Menge vorhandene Verunreinigungen, wie es beispielsweise bei den Phosphoren die Regel ist.

Wir haben also mit einer viele Zehnerpotenzen geringeren Helligkeit zu rechnen. Dann wird aber die Helligkeit nicht wie beim gewöhnlichen Strahler bei 670° abs. die Reizschwelle des ausgeruhten Auges überschreiten, sondern erst bei mehreren tausend Grad und bei um so höherer Temperatur, je geringer die Zahl der anregenden Stöße ist.

Sobald sie aber die Reizschwelle überschritten hat, muß sie dem Gesetz der Helligkeitszunahme der Strahlung mit der Temperatur folgen.

Diese zunächst rein hypothetisch-gedanklichen Verhältnisse rechtfertigen den Titel der Arbeit. Die Strahlung ist kalt, weil der strahlende Körper sich auf Zimmertemperatur befindet. Sie ist zugleich eine Temperaturstrahlung, weil die anregenden Elektronen eine bestimmte definierte Temperatur haben und ein fester Körper vorliegt.

Da es sich im folgenden um photometrische Messungen einer solchen Strahlung handelt, muß zunächst noch etwas auf die Helligkeitsverhältnisse eingegangen werden. Henning[1]) hat 1919 gezeigt, wie die photometrische Helligkeit eines schwarzen Körpers mit der Temperatur unter Berücksichtigung der Empfindlichkeitskurve des Auges ansteigt. Er hat die Kurve $J = f(T)$ bis 2500° abs. berechnet. Für die vorliegenden Versuche ist diese Rechnung mit Hilfe seiner Formeln bis 30000° abs. durchgeführt worden. Fig. 1 enthält die Kurve $\log J = f(\log T)$. Diese Kurve läßt sich auch als $J = T^x$ darstellen, wobei der Exponent x eine Funktion von T ist, die angibt, wie schnell bei einer gegebenen Temperatur die Helligkeit mit der Temperatur steigt. Dieser Exponent x ist ebenfalls in Fig. 1 eingetragen. Es zeigt sich, daß bei 1000° abs. die Helligkeit mit der Potenz 23,3 der Temperatur steigt, bei 5000° abs. nur noch mit 5,2, um bei 30000° auf 0,6 zu sinken. Bei 22000° steigt die Helligkeit gerade noch der Temperatur proportional an.

Außerdem ist in Fig. 1 die bei der Wellenlänge 5500 Å von einem schwarzen Körper ausgestrahlte Energie als Funktion der Temperatur und die daraus abgeleitete x-Kurve gestrichelt eingetragen. Dabei sind zum linken Maßstab 9 Einheiten zu addieren, die darin ihre Ursache haben,

[1]) F. Henning, Jahrb. d. Radioakt. **16**, 1, 1919.

daß die ausgezogene Gesamtstrahlungskurve die Lichtintensität in Hefnerkerzen, die gestrichelte die Energie in Kalorien angibt. Die Fig. 1 zeigt, daß die beiden Kurvenpaare nur sehr wenig in der Form voneinander abweichen.

Aus Fig. 1 können wir folgende Erwartung ableiten: Je geringer die Zahl der Anregungsprozesse ist, je später also die Strahlung die Reizschwelle des Auges überschreitet, mit um so kleinerem Exponenten muß sie nach Überschreiten der Reizschwelle zunehmen und dieser Exponent muß mit steigender Intensität der Strahlung dauernd sinken.

Eine zweite Erwartung drängt sich auf: Wir haben einen schwarzen Körper zugrunde gelegt, d. h. jegliche Selektivität der Strahlung verneint, wir haben eine Rückwirkung der Strahlung auf die Stoßprozesse ebenso außer acht gelassen, wie eine Änderung der Elektronenströmung durch Stoßionisierungsvorgänge. Weiter beginnt die Beobachtung mit anfangs sogar extrafovealem Stäbchensehen, um allmählich in Zäpfchensehen überzugehen. Daraus folgt die Erwartung, daß wir die entwickelten Verhältnisse in der Wirklichkeit nicht in voller Reinheit und Exaktheit antreffen werden.

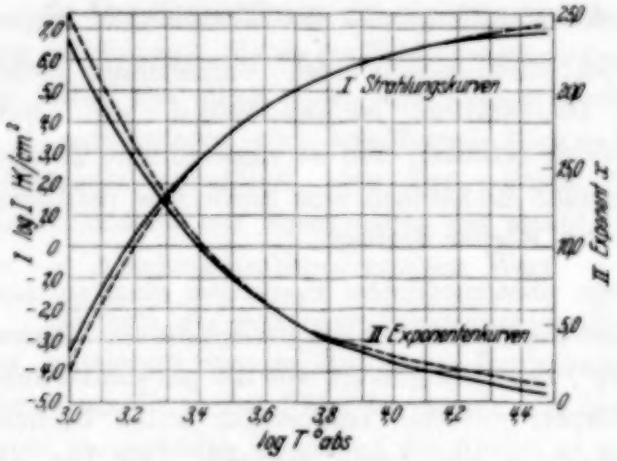


Fig. 1. Flächenhelle J eines schwarzen Körpers als Funktion der Strahlungstemperatur T.
——— Gesamte sichtbare Strahlung.
- - - - - - Strahlung bei der Wellenlänge 5500 Å.

Es kann sich zunächst nur um die Frage handeln, ob es in der Wirklichkeit Vorgänge gibt, die eine gewisse Ähnlichkeit mit dem entwickelten Schema haben, so daß zu erwarten ist, daß sie auf ihm beruhen, oder ob solche Fälle nicht vorkommen.

Als einen solchen Vorgang glauben wir nun die sichtbare Strahlung der außerordentlich dünnen Oxydschichten erkannt zu haben, die sich auf den sogenannten Ventilmetallen bei der Formierung bilden. Wir wissen, daß ein Teil des Formierungsstroms Elektronenstrom ist. Die Feldstärken betragen bei der Formierung bei Al etwa 9,4 Millionen Volt/cm, bei Ta sogar 12,2 Millionen Volt/cm. Zur Anregung sind in festen Körpern mindestens $U = 12330/\lambda\,\text{Å}$ Elektronenvolt, also bei $\lambda = 0{,}5\,\mu$ 2,46 E.-Volt nötig, eine Energie, die in den angegebenen Feldern leicht erreicht wird.

Dieses eigentümliche bleiche Leuchten der Ventilmetalle ist wiederholt beschrieben worden und auch schon gelegentlich Gegenstand von Messungen gewesen. Da diese größtenteils unter ganz undefinierten Versuchsbedingungen (inkonstante Temperatur, lösliche Ventilanode) ausgeführt wurden und bei keinem Forscher unseren Meßverfahren irgendwie ähnlich sind, erübrigt es sich, näher auf sie einzugehen.

Nur die Arbeit von John S. Forrest[1]) muß leider erwähnt werden, leider, weil der Verfasser die gesamte, deutsche, umfangreiche Literatur über Ventilanoden vollkommen ignoriert. Forrest hat eine Spektralaufnahme des kontinuierlichen Lichtes von leuchtenden Al-Anoden gemacht, wobei er 40 Stunden belichten mußte, um eine einigermaßen ausreichende Schwärzung zu bekommen. Er findet, daß lediglich ein breites diffuses Band ausgestrahlt wird, das etwa von 5300 bis 5700 Å reicht und ein flaches Maximum bei 5500 Å hat. Da das Licht mindestens zum ganz überwiegenden Teil nicht vom Aluminiumoxyd, sondern von den geringen darin enthaltenden Verunreinigungen herrührt und die Zusammensetzung des von Forrest benutzten Al nicht angegeben wird, hat dieses Ergebnis nur für das von Forrest verwandte Al Interesse. Bei unseren Versuchen zeigte sich, daß die Leuchtfarbe der Al-Anoden stark von der Art der Verunreinigungen abhing. Es wurde je nach der Al-Sorte rötlichgelbliches, weißliches, grünliches Leuchten beobachtet.

Wir haben dieses Leuchten der Ventilanoden von der Reizschwelle des Auges an unter sowohl chemisch wie physikalisch saubersten Versuchsbedingungen photometriert.

Dazu wurde folgendermaßen verfahren:

Eine kleine 4 Volt-Glühlampe befand sich gemäß Fig. 2 und 3 in einem lichtdicht verschlossenen kleinen Blechkasten, der an seiner Unterseite eine Milchglasscheibe von 30,5 mm Durchmesser trug. Zur Lichtschwächung konnte über die Milchglasscheibe ein Rauchglas und unter sie Blenden bekannten Durchmessers geschoben werden. Der Kasten konnte in einem rechteckigen Kanal aus geschwärztem Holz um 1 m verschoben werden. Am unteren Ende des Kastens befand sich von außen sichtbar eine Scheibe, die mit MgO in der bekannten Weise überzogen war. Sie wurde durch die mehr oder weniger abgeblendete Milchglasscheibe des Kastens beleuchtet. Die Milchglasscheibe mit und ohne Blenden und Lichtschwächungen wurde

[1]) John S. Forrest, Phil. Mag. **10** 1003, 1930.

auf der Photometerbank gegen eine Hefnerkerze sehr sorgfältig geeicht, so daß die Beleuchtung der MgO-Fläche stets in Millilux angegeben werden konnte. Bei der Photometrierung der Ventilanoden war das ganze Photometer in einer kleinen Dunkelkammer montiert. Unmittelbar neben der MgO-Scheibe war die Zelle mit dem leuchtenden Ventilmetall angeordnet, so daß seine Helligkeit unmittelbar mit der bekannten der MgO-Scheibe verglichen werden konnte. Von dem verschiebbaren Lampenkasten hing ein Schnurlauf aus der Dunkelkammer lichtdicht heraus. Ein Gegengewicht spielte draußen vor einer Meterskale und ermöglichte dem draußen befindlichen zweiten Beobachter, die Entfernung der Mattscheibe von der MgO-Fläche jederzeit abzulesen.

Fig. 2. Photometerlampe.

Fig. 3. Photometerkanal.

Das Meßverfahren bestand darin, daß zunächst auf die geringste erreichbare Helligkeit der MgO-Scheibe im Betrage von $2{,}19 \cdot 10^{-5}$ Lux eingestellt wurde. Dann begab sich der eine Beobachter in die Dunkelkammer und wartete, bis seine Augen so ausgeruht waren, daß er die MgO-Scheibe bei dieser Helligkeit deutlich als helle Fläche wahrnahm, wozu in der Regel 20 Minuten genügten. Während der Dauer der Messungen war seine Aufgabe, durch Zuruf gleiche Helligkeit von MgO-Scheibe und Ventilanode anzuzeigen, nach Ausschalten beider Lichtquellen, also in völliger Dunkelheit die Blenden auszuwechseln und die gewünschte Höhe des Lampenkastens nach Zuruf einzustellen. Betrat der zweite Beobachter während der Messungen die Dunkelkammer, so bedeckte sich der erste den Kopf mit einem lichtdichten schwarzen Tuch, so daß er stets höchste Augenempfindlichkeit behielt.

Der zweite Beobachter schaltete ein und aus, hielt den Formierungsstrom konstant, las bei Zuruf die Formierungsspannung ab, ließ das Photometer durch Zuruf auf die richtige Höhe einstellen und wechselte die Ventilanoden aus. Die Helligkeit der MgO-Scheibe wurde auf bestimmte Werte eingestellt und dann beobachtet, wann die mit der Spannung schnell steigende Helligkeit der Ventilanode der der MgO-Scheibe gleich wurde. Für jede Blende wurde bei drei Einstellungen, und zwar 90, 54 und 30 cm, Mattscheibenabstand beobachtet. Da 10 Blenden von 1 bis 10 mm Durchmesser zur Verfügung standen, überlappten sich die Einstellungen, so daß sich eine starke Häufung der Meßpunkte ergab, was bei der Schwierigkeit der Photometrierung bei so außerordentlich geringen Helligkeiten sehr erwünscht war. Von der abgelesenen Formierungsspannung wurde der Spannungsverlust im Elektrolyten und 0,5 Volt für Überspannung und Abscheidungspotential des Wasserstoffs an der anderen Elektrode abgezogen. Diese Korrektur ist nur bei den geringsten Spannungswerten von einigem Einfluß.

I. Versuche mit Aluminium. Weitaus die meisten Versuche wurden mit Al gemacht, weil von diesem Metall eine hervorragend geeignete, durch Walzen hochglanzpolierte, sehr reine Folie von einwandfreier Oberfläche in großer Menge vorhanden war, die wir den Vereinigten Aluminiumwerken A.-G. Lautawerk (Lausitz) verdanken. Das ergab die außerordentliche Annehmlichkeit, daß die Al-Anoden, die aus 1 cm breiten und 5 cm tief eintauchenden Streifen (10 cm^2 Oberfläche) bestanden, nach jeder Aufnahme weggeworfen werden konnten, so daß jedes Neupolieren der Oberfläche, das sehr fragwürdig, aber beispielsweise beim teueren Tantal unvermeidlich ist, wegfiel und stets die gleiche einwandfreie Oberfläche vorlag.

Die Temperatur des Elektrolyten war in der Regel 0^0 C (Eisbad), die zweite Elektrode ein dickeres Al-Blech.

II. Der Beginn des Leuchtens. Nach den theoretischen Erwägungen der Einleitung beginnt das kalte Temperaturleuchten relativ spät sichtbar zu werden, weil die Größe der Anregungen gegenüber der des gewöhnlichen Temperaturleuchtens außerordentlich gering ist. Also muß es möglich sein, durch Vermehrung der Anregungen, also Vergrößerung der Stromdichte, schon bei geringerer Spannung das Leuchten beginnen zu sehen. Nun steigt aber bei größerer Stromdichte die Spannung am Al so schnell, daß genaue Ablesung der Spannung beim Beginn des Leuchtens nicht mehr möglich ist. Deshalb wurde die Methode der Stoßeinschaltung benutzt. Die Zelle wurde ohne jeden Vorwiderstand an eine bestimmte Batterie-

spannung gelegt und beobachtet, ob sie bei dem dann sehr kurzen Formierungsstoß hoher Stromdichte aufleuchtete. Endlich läßt sich die Stromdichte besonders groß machen, wenn die Zelle als Gleichrichter geschaltet und mit Wechselstrom belastet wird. In der durchlässigen Richtung wird sie nur von Elektronenstrom durchflossen und dieser Strom kann durch Weglassen eines Vorwiderstandes und Verwendung eines Elektrolyten möglichst großer spezifischer Leitfähigkeit sehr groß gemacht werden. Auf diese Weise ergab sich folgendes:

Verfahren	Reizschwelle des Leuchtens von Al-Anoden
1. Gewöhnliche Formierung mit 2 mA/cm²	9,2 Volt ($Na_2B_4O_7$)
2. Stoßeinschaltung	7,0 Volt ($(NH_4)_2CO_3$)
3. Formierung mit Wechselspannung ohne Vorwiderstand	2,65 $Volt_{eff.}$ ($(NH_4)_2CO_3$) (Akkusäure)

Da von diesen Zahlen noch die Spannungsverluste im Elektrolyten und die Spannung an der anderen Elektrode abzuziehen ist (die beide im Falle 2 und 3 nicht genau angegeben werden können), bleibt besonders im letzten Beispiel nicht viel mehr als 1 Volt für den Leuchtbeginn übrig.

Der Beginn des sichtbaren Leuchtens entspricht also bei Al den Erwartungen. Bei den anderen Ventilmetallen beginnt es wesentlich später, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 1.

Ventilmetall	Beginn des sichtbaren Leuchtens bei Formierung mit 2 mA/cm² Volt
Al ($Na_2B_4O_7$)	9,2
Bi (K_2CO_3)	20,5
Sb (K_2CO_3)	23,5
Ta (Na_2WO_4) . . .	31,5
W (HNO_3)	55

Doch bleibt bei ihnen auch bei größeren Spannungen die Intensität des Leuchtens viel geringer als bei Al. Es ist also hier die Zahl der Anregungsvorgänge viel kleiner.

III. Die Abhängigkeit der Helligkeit von der Spannung. Fig. 4 zeigt $\log J$ über $\log U$ für gewöhnliches Al in 0,5 äq. n-Zitronensäure bei 0° C und 2 mA/cm² Formierungsstromdichte. Hier liegt durchaus das erwartete Verhalten vor. Die Kurve beginnt mit dem Exponenten $x = 7{,}4$ und endet mit $x = 0{,}71$. Die Helligkeit nimmt also anfänglich außerordent-

lich schnell mit der Spannung zu. Nach Fig. 1 gehört zu $x = 7{,}4$ die absolute Temperatur 3470 oder 0,60 E.-Volt und zu $x = 0{,}71$ die Temperatur 27870° abs. oder 4,8 E.-Volt.

Entnehmen wir der Kurve eine größere Anzahl Werte, so ergibt sich

Tabelle 2.

Log J Lux	Log U Volt	x	Zugehöriges T ° abs.	U/T
0,56 — 5	1,255	7,40	3 468	$519 \cdot 10^{-5}$
2,02 — 5	1,477	5,63	4 540	661
3,11 — 5	1,698	3,95	6 457	774
3,58 — 5	1,845	2,40	10 840	646
3,69 — 5	1,903	1,84	14 220	563
3,84 — 5	2,00	1,23	19 720	507
3,93 — 5	2,079	0,96	23 450	512
4,12 — 5	2,301	0,74	26 920	742
			Mittel	$615{,}5 \cdot 10^{-5}$

Wir haben hier also nicht nur eine qualitative, sondern bis zu einem gewissen Grade sogar zahlenmäßige Übereinstimmung. Die Elektronen würden in diesem Falle 1,5% ihrer Energie als Anregungsenergie im Mittel zur Verfügung haben, was ebenfalls durchaus plausibel erscheint.

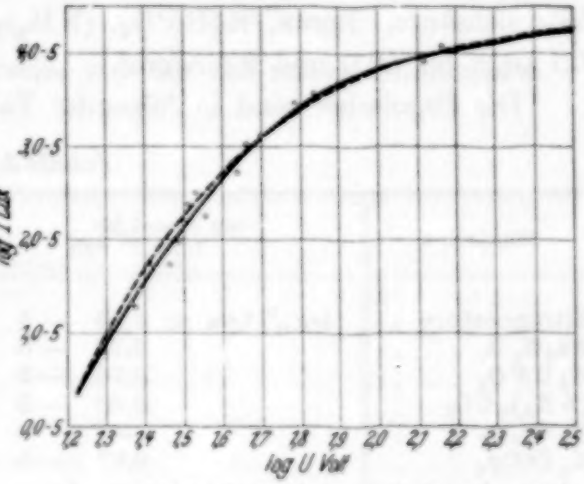


Fig. 4. Flächenhelle J einer Al-Ventilanode in Abhängigkeit von der Formierungsspannung in 0,5 äq. n-Zitronensäure bei 0° C und 2 mA/cm² Formierungsstromdichte.

In Fig. 4 ist die Kurve gestrichelt eingetragen, die sich bei reiner schwarzer Temperaturstrahlung mit Hilfe des Mittels der Tabelle ergeben würde, wenn das durch die geringe Zahl der Anregungsprozesse bedingte Helligkeitsverhältnis Schwarzer Körper : Aluminiumanode zu $2{,}25 \cdot 10^{12} : 1$ angesetzt wird. In dieser Zahl ist auch der Umrechnungsfaktor $2{,}55 \cdot 10^{-5}$ enthalten, der sich daraus ergibt, daß die Flächenhelle in Fig. 1 in HK/cm², in Fig. 4 in Lux angegeben ist, wenn das diffuse Reflexionsvermögen des MgO zu 0,8 angesetzt wird. Sie schmiegt sich der gemessenen Kurve gut an. Es sei hier aber bereits betont, daß eine so gute Übereinstimmung durchaus nicht immer vorhanden ist.

IV. Einfluß der Konzentration des Elektrolyten. Tabelle 3 zeigt den Einfluß der Konzentration des Elektrolyten auf die Helligkeit für Zitronensäure bei 2 mA/cm² und 0° C. Die Tabelle zeigt, daß irgendein ausgesprochener Gang in Abhängigkeit von der Verdünnung nicht vorliegt. Daß die Werte bei 20 Volt so beträchtlich streuen, liegt an der Schwierigkeit der Beobachtung bei der geringen Helligkeit von $13{,}5 \cdot 10^{-5}$ Lux. Bei 39,8 Volt ist die Streuung bereits sehr gering geworden. Die Helligkeit ist also bei Zitronensäure von der Konzentration des Elektrolyten unabhängig.

Tabelle 3.

Konzentration äq. n	$\log U = 1{,}30$ $U = 20$ Volt	$\log U = 1{,}60$ $U = 39{,}8$ Volt
12,5	$\log J$ Lux = 1,22 — 5	$\log J$ Lux = 2,78 — 5
2,5	1,10 — 5	2,74 — 5
0,5	1,08 — 5	2,79 — 5
0,1	0,92 — 5	2,67 — 5
0,02	1,33 — 5	2,73 — 5
Mittel:	1,13 — 5	2,74 — 5

V. Einfluß der Art des Elektrolyten. Untersucht wurden die Salze Zitronensäure, Borax, K_2HPO_4, $(NH_4)_2CO_3$, $K_2Cr_2O_7$, K_4FeCy_6, alle 0,1 äq. n bei 0° C und 2 mA/cm².

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 4.

Elektrolyt	$\log U = 1{,}30$ $U = 20$ Volt	$\log U = 1{,}6$ $U = 39{,}8$ Volt
Zitronensäure .	$\log J$ Lux = 1,13 — 5	$\log J$ Lux = 2,74 — 5
$Na_2B_4O_7$ . . .	0,75 — 5	1,94 — 5
K_2HPO_4 . . .	0,70 — 5	2,01 — 5
$(NH_4)_2CO_3$ . .	0,40 — 5	1,61 — 5
$K_2Cr_2O_7$ . . .	—	0,50 — 5
K_4FeCy_6 . . .	0,87 — 5	2,40 — 5

Hiernach scheint ein Einfluß der Art des Elektrolyten auf die Helligkeit zu bestehen. Da die wirksame Schicht aber eine Schicht aus Al_2O_3 ist, ist nicht einzusehen, wieso ein Einfluß des Elektrolyten möglich ist. Nun wurde wiederholt beobachtet, daß die Helligkeit des Leuchtens abnahm, wenn die Formierung durch Löslichkeit des Aluminiums im Elektrolyten verlangsamt wurde oder gar zum Stillstand kam. Da nun Al in den meisten der Elektrolyte der Tabelle 4 mehr oder weniger löslich ist[1]), dürfte hier-

[1]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Phys. **73**, 586, 1932.

durch der Einfluß der Elektrolyte auf die Helligkeit vorgetäuscht sein. Am einwandfreiesten verhält sich Zitronensäure. Deshalb wurde zu den in Abschnitt II und III mitgeteilten Versuchen Zitronensäure von 0° C benutzt.

VI. Feldstärke und Helligkeit. Die Messungen über den Zusammenhang zwischen Feldstärke und Helligkeit bei gegebener Dicke der Schicht sind von besonderem Interesse. Leider sinkt jedoch die Stromdichte mit abnehmender Feldstärke so außerordentlich schnell auf so geringe Beträge, daß die Helligkeit nur in einem sehr kleinen Feldstärkenbereich meßbar ist, das nicht genügt, um gesetzmäßige Zusammenhänge abzuleiten.

VII. Einfluß von Zusätzen zum Al. Die systematische Untersuchung des Einflusses von Zusätzen zum Al auf die Helligkeit bildet eine umfangreiche Arbeit für sich. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß Zusätze von größtem Einfluß sind. Beispielsweise betrug die Helligkeit eines amerikanischen Al-Bleches, das nach einer freundlicherweise von den Vereinigten Aluminiumwerken A.-G., Lautawerk (Lausitz) ausgeführten Analyse folgende Verunreinigungen enthielt:

Si	0,17%
Fe	0,47%
Mn	1,01%

bei gleicher Spannung das Viertache von der des reinen Aluminiums.

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.)

Elektronen, Protonen und der sogenannte Elektronenmagnetismus.

Von **A. Güntherschulze** in Dresden.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Januar 1932.)

Da die gesamte Körperwelt aus Elektronen und Protonen aufgebaut ist und wir auf keine Weise etwas anderes wahrnehmen können, als Änderungen in der Bewegung der Elektronen und Protonen, muß sich die gesamte Elektrizitätslehre mit Hilfe der zwischen Elektronen und Protonen wirkenden elektrischen Kräfte beschreiben lassen. Die vorliegende Arbeit enthält einen Versuch, eine solche Beschreibung für quasistationäre Vorgänge zu beginnen. Dabei erscheint der Magnetismus im Vergleich zur Realität der Elektronen und Protonen als eine Fiktion, der nichts Wirkliches entspricht. Ob und wo diese Fiktion beizubehalten ist, erscheint als eine rein praktische Frage der Einfachheit.

Wer nach dem heutigen Stande der Wissenschaft über theoretische Elektrotechnik vorträgt, wird mit der Tatsache beginnen, daß der Aufbau der gesamten Körperwelt eine Variation des Themas Elektron, Proton und Coulombsches Gesetz ist. Eine weitere Variation dieses Themas führt dann nach einem Ausblick in die Chemie zur Elektrostatik und zur Elektrokinetik der festen Körper, Flüssigkeiten und Gase.

Dann aber werden die Elektronen und Protonen säuberlich wieder weggepackt und statt ihrer der Magnetismus hervorgeholt, und eine ganz andere Welt beginnt.

Als ich selbst in die Lage kam, über diese Dinge vortragen zu müssen, schien mir dieses Verfahren mit wissenschaftlicher Konsequenz nicht vereinbar. Es schien mir nötig, den Elektromagnetismus ebensogut aus den Eigenschaften der Elektronen und Protonen abzuleiten wie die Elektrostatik und Elektrokinetik. Aber alles Suchen nach einem derartigen Verfahren in den Lehrbüchern war vergeblich. So mußte ich mir selbst alles Nötige mit Hilfe der Maxwellschen Hauptgleichungen ableiten und zusammenstellen. Dabei ergab sich folgendes:

I. Die drei Grundgesetze. Zwischen zwei Elektronen, die sich relativ zueinander mit beliebiger, aber quasistationärer Geschwindigkeit bewegen und in dem betrachteten Augenblick den Abstand r, die relative Geschwindigkeit v und die relative Beschleunigung $\dot{v}$ haben, wirken folgende elek-

trischen Kräfte, wobei die gesetzlichen elektrischen Einheiten zugrunde gelegt sind.

1. Die elektrostatische Abstoßungskraft in Richtung von r,

$$P_1 = \frac{2{,}53 \cdot 10^{-40}}{r^2} \cdot c^2 = \frac{C_1}{r^2} \text{ Dyn}, \tag{1}$$

wo c die Lichtgeschwindigkeit ist.

2. Die „Geschwindigkeitskraft" senkrecht zu v und von v weggerichtet,

$$P_2 = \frac{2{,}53 \cdot 10^{-40}}{r^2} v^2 \sin(v, r) = \frac{C_2}{r^2} v^2 \sin(v, r) \text{ Dyn}. \tag{2}$$

3. Die Beschleunigungskraft in der $\dot{v}$ entgegengesetzten Richtung.

$$P_3 = \frac{2{,}53 \cdot 10^{-40}}{r^2} \dot{v} \sin(v, r) = \frac{C_3}{r^2} \dot{v} \sin(\dot{v}, r) \text{ Dyn}, \tag{3}$$

$$C_2 = C_3.$$

Zwischen zwei Protonen wirken die gleichen Kräfte. Zwischen einem Elektron und einem Proton sind die Größen der Kräfte die gleichen, ihre Richtungen die entgegengesetzten.

Durch diese drei elektrischen Kräfte ist der gesamte quasistationäre sogenannte Elektromagnetismus beschrieben.

Wahrnehmbar sind nur diese elektrischen Kräfte. Das Verständnis der Erscheinungen wird aber durch die Annahme erleichtert, daß diese Kräfte im Raum auch dann vorhanden sind, wenn an die Stelle des zweiten Elektrons ein mathematischer Aufpunkt im Raum gesetzt wird. Die Kräfte bilden nach dieser Auffassung elektrische Felder um das relativ zu dem Aufpunkt bewegte Elektron, und zwar haben wir drei Felder zu unterscheiden:

1. das radiale, von einem Potential ableitbare Feld des ruhenden Elektrons;

2. das relative, zylindrisch radiale oder „Querfeld" des mit konstanter Geschwindigkeit bewegten Elektrons;

3. das relative „Rückfeld" des beschleunigten Elektrons.

Das erste Feld ist seit langem geläufig. Das zweite Feld können wir uns mnemotechnisch anschaulich machen, wenn wir uns vorstellen, daß das Elektron Platz braucht und infolgedessen bei der Bewegung durch den Raum ebenso einen Querdruck übt wie ein Fisch, der mit konstanter Geschwindigkeit durch das Wasser schwimmt. Das dritte Feld veranschaulichen wir uns durch die Vorstellung, daß das Elektron, um sich beschleunigen zu können, einen Rückstoß auf die Umgebung ausüben muß.

11. Die Wirkung zweier paralleler Ströme aufeinander. a) Zwei parallele Elektronenströme (Kathodenstrahlen) gleicher Geschwindigkeit üben aufeinander lediglich P_1-Kräfte aus, da die einzelnen Elektronen relativ zueinander in Ruhe sind. Die Formulierung: zwei gleichgerichtete Ströme ziehen sich an, ist also falsch. Es ziehen sich nur zwei gleichgerichtete Ströme an, wenn sie „ladungskompensiert" sind.

b) Fließen zwei gleiche Elektronenströme in zwei parallelen Drähten, so wirken sie überhaupt nicht aufeinander, da ihre P_1-Kräfte durch die positiven Ionen der Drähte kompensiert sind und die Elektronen keine relative Geschwindigkeit gegeneinander haben. Dagegen wirken beide Elektronenströme auf die positiven Ionen des anderen Drahtes, da sie zu ihnen Relativgeschwindigkeit haben. Und zwar sind die Kräfte Anziehungskräfte, die auf den Drähten senkrecht stehen.

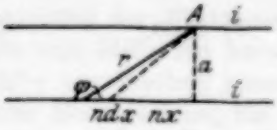


Fig. 1.

Es seien in jedem Draht n Elektronen pro Zentimeter Länge gleichmäßig verteilt und ihre Geschwindigkeit sei v. Dann ist $n\,ve = i$ die Stromstärke. Wir bestimmen zuerst die von dem Strom i_1 auf ein positives Ion bei A ausgeübte Kraft P_2 (Fig. 1).

$$dP_2 = \frac{C_2 v^2 \cdot n\,dx \sin\varphi}{r^2}, \quad \text{wenn} \quad \measuredangle(v, r) = \varphi, \tag{4}$$

$$P_2 = \frac{C_2 \cdot i \cdot v}{e\,a} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \cos(90 - \varphi)\,d\varphi = \frac{2\,C_2 \cdot i \cdot v}{e \cdot a}. \tag{5}$$

Dann bestimmen wir die Kraft auf 1 cm Drahtlänge bei A. Da auf 1 cm n positive Ionen vorhanden sind, wird, wenn $i_1 = i_2 = i$

$$P_{2,\,\mathrm{cm}} = \frac{2\,C_2 n \cdot v \cdot i}{e\,a} = \frac{2\,C_2 \cdot i^2}{e^2 a} = \frac{0{,}02\,i^2}{a}\ \mathrm{Dyn}. \tag{6}$$

Es bedarf wohl keiner weiteren Ausführungen, um einzusehen, daß, wenn die beiden Ströme entgegengesetzte Richtung haben, die Kräfte ebenso groß, aber Abstoßungskräfte sind. Sind die beiden Ströme verschieden groß, so gilt offenbar

$$P_{2,\,\mathrm{cm}} = \frac{0{,}02\,i_1 i_2}{a}\ \mathrm{Dyn}. \tag{7}$$

Für eine Länge von l cm gilt

$$P_{2,l} = \frac{0{,}02\,i_1 i_2 \cdot l}{a}\ \mathrm{Dyn}.$$

Beispiel 1: $l = 50$ cm, $a = 5$ cm, $i = 20$ Amp.

$$P_{2,l} = \frac{0{,}02 \cdot 20^2 \cdot 50}{5} = 80 \text{ Dyn} = 0{,}08 \text{ g-Kraft}.$$

Beispiel 2: Zwei Stromschienen in 1 cm Abstand, 300 cm Länge, in denen ein momentaner Kurzschlußstrom von 1000 Amp. auftritt. Rechnung ist eine Näherungsrechnung, da die Stromschienen rechteckigen Querschnitt haben. Dafür ist ja aber die Kurzschlußstromstärke auch eine willkürliche Annahme.

$$P_{2,l} = \frac{0{,}02 \cdot 10^6 \cdot 300}{1} = 5 \cdot 10^6 \text{ Dyn} = 5 \text{ kg-Kraft}.$$

III. Die elektrische Feldstärke in der Umgebung eines stromführenden Drahtes. Setzen wir in der Formel $P_2 = \frac{0{,}02\, i_1 i_2}{a}$ Dyn

$$i_1 = 1 \text{ Amp.},$$

so haben wir auf 1 cm Länge bei A gerade die gesetzliche Einheit der Ladung, nämlich $6{,}28 \cdot 10^{18}$ Elektronen oder 0,1 CGS-Einheiten [wenn $v = 1$ cm/sec gesetzt wird. Da nach (6) P_2 nur von dem Produkt $n \cdot v \cdot e$ abhängt, würde sich natürlich bei einer beliebigen anderen Annahme über v die gleiche Feldstärke $\mathfrak{E}_a$ ergeben]. Die Kraft auf die Einheit der Ladung heißt aber Feldstärke. Also ist die Feldstärke bei a

$$\mathfrak{E}_a = \frac{0{,}2 \cdot i}{a} \cdot 10^{-8} \text{ Volt}, \tag{8}$$

und zwar ist das Potential des Drahtes negativ gegen die Umgebung. Also herrscht um den Draht eine radiale Spannung von

$$U = 0{,}2 \cdot 10^{-8}\, i \ln \frac{r_a}{r_i} \tag{9}$$

zwischen den Radien r_a und r_i.

$$U = 0{,}46 \cdot 10^{-8} \log^{10} \frac{r_a}{r_i}. \tag{10}$$

Beispiel: $i = 1000$ Amp.; $r_i = 1$ cm; $r_a = 100$ cm.

$$U = 0{,}46 \cdot 10^{-8} \cdot 10^3 \cdot 2 = 0{,}92 \cdot 10^{-5} \text{ Volt}.$$

Diese Spannungen sind also sehr klein. Sie sind nur für die Drähte, also für die positiven Ionen, nicht aber für die strömenden Elektronen vorhanden und sind eben die Ursache der Anziehung zweier gleichgerichteter stromführender Drähte. Würden die Elektronen ruhen und statt ihrer die Protonen strömen, so würde das Potential des Drahtes positiv gegen die Umgebung sein.

Das gleiche elektrische Feld würde durch eine elektrostatische negative Ladung erzeugt werden, die sich gleichmäßig verteilt längs der Achse des Drahtes befände und deren Betrag

$$Q = \frac{i}{c^2} \text{ Coulomb/cm} \tag{11}$$

wäre. Danach ist dieses Feld von einem Potential ableitbar. Der grundlegende Unterschied zwischen beiden Feldern besteht jedoch darin, daß das elektrostatische Feld auch für einen relativ zum Draht bewegten Beobachter vorhanden ist, das Geschwindigkeitsfeld jedoch nur für einen ruhenden Beobachter. Deshalb wirkt nur das Geschwindigkeitsfeld auf einen stromführenden Draht, das elektrostatische dagegen nicht. Wird der Draht zum Kreis gebogen, so zeigt eine einfache Symmetrieüberlegung, daß das elektrische Feld in der durch den Mittelpunkt des Kreises senkrecht zu seiner Ebene gehenden Achse überall Null ist. In der Kreisebene nimmt es vom Mittelpunkt zur Kreisperipherie hin zu, außerhalb des Kreises verhält es sich so, als ob im Mittelpunkt des Kreises die Ladung

$$Q = \frac{2r\pi i}{c^2} \text{ Coulomb} \tag{12}$$

vereinigt wäre.

Wird auf dem Kreis ein nach beiden Seiten unendlicher Zylinder errichtet, der von einem Kreisstrom von der Stromdichte j pro Zentimeter Länge umflossen wird, so ist das elektrische Feld im Innern des Zylinders überall Null. Außerhalb des Zylinders verhält es sich so, als ob eine Ladung

$$Q_1 = \frac{2r\pi j}{c^2} \text{ Coulomb/cm} \tag{13}$$

sich längs der Zylinderachse befände.

An die Stelle des vollkommen gleichmäßig umströmten Zylinders kann mit geringem Fehler eine Spule gesetzt werden, wenn $j = iw$ die Amperewindungszahl pro Zentimeter Länge ist. Wird die Spule mit Eisen gefüllt, so tritt zu dem Spulenstrom iw der Randstrom J_e pro Zentimeter Spulenlänge hinzu. Und zwar ist $J_e = (\mu - 1)\, iw$. Der Gesamtstrom wird also $\mu \cdot iw$. μ ist der Randstromfaktor. Er wird bereits von Pohl in seiner „Einführung in die Elektrizitätslehre" benutzt. Er kann ohne Annahme über seine Ursache zunächst als rein formale, experimentell bestimmbare Größe eingeführt werden. Seine Ursache sind die Molekularströme der Eisenatome. Es wird dann also:

$$Q_e = \frac{2r\pi \cdot \mu \cdot iw}{c^2}. \tag{14}$$

IV. Die Wirkung eines stromführenden Drahtes auf sich selbst. Die Stromdichte sei gleichmäßig über den ganzen Querschnitt verteilt und betrage j Amp./cm². Bei A (Fig. 2) befinde sich 1 cm³ des Drahtes in der Oberfläche. Der Drahtquerschnitt sei so groß, daß die Wirkung auf dieses Kubikzentimeter in seinem Mittelpunkt konzentriert gedacht werden kann und daß dieser Mittelpunkt noch als Oberflächenpunkt gelten kann.

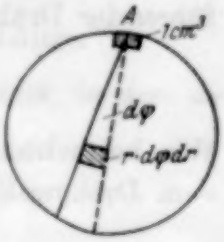


Fig. 2.

Betrachtet wird die Wirkung zwischen diesem Kubikzentimeter und dem unendlich langen Stromfaden $j \cdot r\,d\varphi\,dr$, der durch den Querschnitt $r\,d\varphi\,dr$ geht. Diese Wirkung ist

$$dP_2 = 0{,}02\, j^2\, dr\, d\varphi. \tag{15}$$

Daraus folgt

$$P_2 = 0{,}02\, j^2 \int dr\, d\varphi.$$

Ist R der Durchmesser des Kreises, so ist der Wert des Integrals $4R$, also

$$P_2 = 0{,}08\, j^2\, R = \frac{0{,}08\, i^2}{\pi^2\, R^3}\ \text{Dyn}. \tag{16}$$

Mit dieser Kraft wird also 1 cm³ an der Oberfläche nach innen gezogen.

Beispiel.

R cm	i Amp.	P Dyn	P g-Kraft
0,1	20	$3{,}25 \cdot 10^2$	0,32
1	2000	$3{,}25 \cdot 10^4$	32,0
2	5000	$2{,}5 \cdot 10^4$	25,0

Diese Kraft lastet bei Stromdurchgang auf der Drahtoberfläche. Besteht ein Stück des Drahtes aus Quecksilber, so kann dieses der Kraft nachgeben. Wäre sein Querschnitt überall genau der gleiche, so wäre die Kraft überall die gleiche. Dieses Gleichgewicht ist aber bei größeren Strömen labil. Denn wenn an einer Stelle aus irgendwelchen Gründen der Querschnitt geringer ist als an anderen, so ist die Kraft dort größer $\left(\frac{1}{R^3}!\right)$, und es kommt zur Abschnürung und damit zur Selbstunterbrechung des Stromes, wenn die Kraft auf 1 cm³ mit der von der Erdanziehung auf 1 cm³ Quecksilber ausgeübten Kraft vergleichbar wird. Diese ist 13,6 g.

V. Die Wirkung zweier gekreuzter Ströme aufeinander. Die Wirkung zweier paralleler, unendlich langer, gerader, entgegengesetzte Ströme i führender Drähte aufeinander ist pro Zentimeter Länge

$$P = \frac{0{,}02\, i^2}{a} \text{ Dyn.}$$

Wir betrachten in Fig. 3 1 cm Drahtlänge bei A in der Entfernung l vom Drehpunkt zweier gekreuzter Drähte. Dann kommt von i_1 und i_2

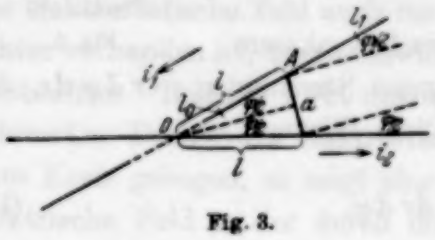


Fig. 3.

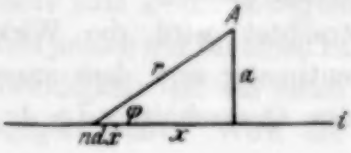


Fig. 4.

($i_1 = i_2$) nur die Parallelkomponente, also $i \cdot \cos\frac{\varphi}{2}$, zur Geltung, also wird das Drehmoment

$$D = P\,l = \frac{0{,}02\, i^2 \cos^2\frac{\varphi}{2}}{a}. \tag{17}$$

Nun ist

$$\frac{a}{2\,l} = \sin\frac{\varphi}{2}\quad a = 2\,l \sin\frac{\varphi}{2}.$$

Also wird

$$D = \frac{0{,}01\, i^2 \cos^2\frac{\varphi}{2}}{\sin\frac{\varphi}{2}}. \tag{18}$$

Die gleiche Kraft wirkt als Anziehungskraft von der anderen Seite des Kreuzungspunktes her, also insgesamt

$$D = 0{,}01\, i^2 \left(\frac{\cos^2\frac{\varphi}{2}}{\sin\frac{\varphi}{2}} + \frac{\cos^2\frac{(180-\varphi)}{2}}{\sin\frac{(180-\varphi)}{2}} \right). \tag{19}$$

Nun ist

$$\sin\left(90 - \frac{\varphi}{2}\right) = \cos\varphi,$$

$$\cos\left(90 - \frac{\varphi}{2}\right) = \sin\varphi,$$

$$D = 0{,}01\, i^2 \left(\frac{\cos^2\frac{\varphi}{2}}{\sin\frac{\varphi}{2}} + \frac{\sin^2\frac{\varphi}{2}}{\cos\frac{\varphi}{2}} \right) \tag{20}$$

für 1 cm Länge. Für die angegebene Strecke wird

$$D = 0{,}01\, i^2 (\ldots)(l_1 - l_0),$$

abgesehen von Randstörungen infolge nicht unendlicher Länge.

VI. Das elektrische Feld in der Umgebung eines Drahtes, in dem die Stromänderung $\frac{di}{dt}$ *besteht.*

Ausgangsformel:

$$P_3 = \frac{C_3}{r^2}\, \dot{v}\, (\sin \dot{v}, r).$$

Es ist (Fig. 4)

$$d P_3 = \frac{C_3 \cdot \dot{v} \cdot n \sin \varphi}{r^2}; \tag{21}$$

nun ist $n e \dot{v} = \dot{i}\left(\dot{i} = \frac{di}{dt}\right)$, also

$$d P_3 = \frac{C_3\, \dot{i} \sin \varphi}{e r^2}.$$

Daraus mit der gleichen Umformung wie unter II, b:

$$P_3 = \frac{2 \cdot C \cdot \dot{i}}{e a}. \tag{22}$$

Nehmen wir bei A die Einheit der CGS-Ladung 10 Coulomb oder $6{,}28 \cdot 10^{19}$ Elektronen an, so haben wir mit dieser Zahl zu multiplizieren und bekommen die Feldstärke

$$\mathfrak{E} = \frac{0{,}2 \cdot \dot{i}}{a}\, 10^{-8}\ \text{Volt/cm} \tag{23}$$

oder die Spannung auf der Länge l

$$U_l = \frac{0{,}2 \cdot 10^{-8} \cdot \dot{i} \cdot l}{a}\ \text{Volt}. \tag{24}$$

Ist $i = i_0 \sin \omega t$, so wird $\dot{i} = \omega i_0 \cos \omega t$, und

$$U = \frac{0{,}2 \cdot 10^{-8} \cdot \omega\, i_0 \cos \omega\, t \cdot l}{a}\ \text{Volt}$$

und der Scheitelwert:

$$U_0 = \frac{0{,}2 \cdot 10^{-8}\, \omega\, i_0 \cdot l}{a}\ \text{Volt}.$$

Beispiel I: $\omega = 314$; $i_0 = 100$ Amp.; $l = 10^3$ cm; $a = 1$ cm.

$$U_0 = \frac{0{,}2 \cdot 10^{-8} \cdot 314 \cdot 100 \cdot 10^3}{1} = 62{,}8\ \text{mV}.$$

Beispiel II: $\omega = 3{,}14 \cdot 10^6$; $i = 10$ Amp., sonst ebenso.

$$U_0 = \frac{0{,}2 \cdot 10^{-8} \cdot 3{,}14 \cdot 10^6 \cdot 10 \cdot 10^3}{1} = 62{,}8 \text{ Volt.}$$

Auch dieses längs des Drahtes verlaufende und ihn umhüllende elektrische Feld können wir durch elektrische Kraftlinien darstellen. Da nun ein Strom stets geschlossen ist (eventuell durch den Verschiebungsstrom), so sind diese durch $\frac{di}{dt}$ hervorgerufenen elektrischen Kraftlinien stets geschlossen. Sie haben keinen Anfang und kein Ende. Sie sind Wirbellinien und nicht von einem Potential abzuleiten.

Nehmen wir den Fall eines von einem Strom durchflossenen Drahtkreises, so zeigt wieder eine Symmetriebetrachtung, daß auch diese elektrische Feldstärke in der Mittelpunktsachse des Kreises Null ist.

In der Kreisebene nimmt sie vom Kreismittelpunkt bis zur Kreisperipherie hin zu und dann nach außen wieder ab. Sie ist nicht durch eine elektrostatische Ladung darstellbar.

Wird wieder über dem Kreis ein nach beiden Seiten unendlicher Zylinder konstruiert, in dem der Strom mit der Stromdichte j pro Zentimeter Länge mit der Geschwindigkeit $\frac{dj}{dt}$ zunimmt, so ist wieder das Feld in der Zylinderachse Null und nimmt von ihr bis zur Peripherie proportional r zu. In der Peripherie hat es den Wert

$$\mathfrak{E} = 0{,}2\, r \pi \dot{j}. \tag{25}$$

Die Spannung für einen vollen Umlauf ist

$$U = 2\, r \pi \cdot \mathfrak{E} = 0{,}4\, r^2 \pi^2 \dot{j}. \tag{26}$$

Wird $j = i \cdot w$ gesetzt, so wird $\mathfrak{E} = 0{,}2\, r \pi \cdot w \dot{i}$ und die Spannung für w Umläufe oder pro Zentimeter Spulenweg

$$U_w = w \cdot U = 0{,}4\, r^2 \pi^2 w^2 \dot{i}. \tag{27}$$

Diese Spannung muß auch pro Zentimeter Spulenlänge aufgewendet werden, wenn die Zunahme i des Stromes erzwungen werden soll. Die Größe

$$0{,}4\, r^2 \pi^2 w^2 = L \tag{28}$$

heißt die Selbstinduktion der Spule pro Zentimeter Länge.

$$U = L \cdot \dot{i}.$$

Ist die Spule mit Eisen gefüllt, so tritt $\mu \dot{j}$ an die Stelle von $\dot{j}$. Nach außen nimmt das elektrische Feld wieder ab, und zwar ist es im Abstand R

$$\mathfrak{E} = \frac{0{,}2\, r^2 \pi}{R} \dot{j}. \tag{29}$$

Da $U = 2 R \pi \cdot \mathfrak{E}$ ist, bleibt

$$U = 0{,}4\, r^2 \pi^2 \dot{j}, \tag{30}$$

unabhängig vom Radius R.

VII. Bewegung eines stromführenden Drahtes. Ein unendlich langer, gerader, von einem konstanten Strom i durchflossener Draht möge relativ zu einem Aufpunkt Q mit der Geschwindigkeit v senkrecht zu seiner Achse bewegt werden. Die Gleichung $P_3 = \frac{2 C i}{a}$ gilt nicht nur, wenn i veränderlich und a konstant, sondern ebensogut, wenn i konstant und a veränderlich ist. Sie wird dann zu

$$P_3 = \frac{2 C i}{a} \frac{da}{dt}. \tag{31}$$

Ein sich senkrecht zu seiner Achse bewegender, stromführender Draht erzeugt also um sich ein elektrisches Feld, das vor dem Draht dem stromerzeugenden Feld entgegengesetzt, hinter dem Draht gleichgerichtet und quer zum Draht Null ist.

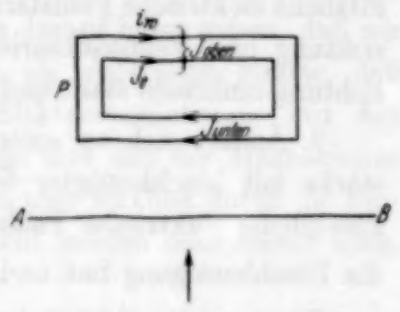


Fig. 5.

Infolge der Relativität jeder Bewegung gilt genau das gleiche, wenn wir an dem ruhenden, unendlich langen, stromführenden Draht einen anderen Draht mit paralleler Achse sich vorbeibewegen lassen. Solange a dabei abnimmt, entsteht in dem Draht eine entgegengerichtete Spannung, sobald es zunimmt, eine gleichgerichtete. Ihre Größe ist in jedem Augenblick durch die Gleichung

$$P_3 = \frac{2 C i}{a} \frac{da}{dt}$$

gegeben. Hieraus ergibt sich unmittelbar die Spannungserzeugung in einer Dynamomaschine.

Ist P die Fläche eines sogenannten Magnetpols von oben gesehen und bewegt sich der Draht AB auf den Luftspalt über dieser Fläche zu, so wirken zunächst J_{oben} und J_{unten} auf AB entgegengesetzt. Die Wirkung ist klein, und wenn P ein Querschnitt durch eine unendlich lange Spule ist, sogar Null. Sobald aber AB in den Luftspalt eintritt und sich zwischen

J_{unten} und J_{oben} befindet, wirken beide im gleichen Sinne und erzeugen eine Spannung in AB, die erstens J, zweitens der Geschwindigkeit und drittens der Länge von AB proportional ist.

VIII. Die Maxwellschen Gleichungen. Die Maxwellschen Gleichungen lauten in der einfachsten Form:

$$\frac{\varepsilon}{c}\frac{d\mathfrak{E}}{dt} = \text{rot}\,\mathfrak{H}, \tag{32}$$

$$-\frac{\mu}{c}\frac{d\mathfrak{H}}{dt} = \text{rot}\,\mathfrak{E}. \tag{33}$$

Nun läßt sich aus zwei Gleichungen mit den drei Variablen $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$, t eine Gleichung mit den zwei Variablen $\mathfrak{E}$ und t machen, und da $\mathfrak{E}$ und t die beiden einzigen Größen sind, die wir beobachten können, genügt diese eine Gleichung.

Die sich ergebende eine Gleichung läßt sich für den freien Raum dann folgendermaßen formulieren:

1. Ändert sich an einem Aufpunkt im Raum die elektrische Feldstärke mit konstanter Geschwindigkeit, so ist in dem Aufpunkt eine zusätzliche elektrische Feldstärke vorhanden, die in der durch die Bewegungsrichtung und Feldstärkenrichtung gebildeten Ebene auf der Bewegungsrichtung senkrecht steht und deren Größe durch $\mathfrak{E} \cdot v \cdot \sin(\mathfrak{E}, v)$ gegeben ist.

2. Ändert sich an einem Aufpunkt im Raum die elektrische Feldstärke mit beschleunigter Geschwindigkeit, so ist in dem Aufpunkt eine zusätzliche elektrische Feldstärke, die die entgegengesetzte Richtung wie die Beschleunigung hat und deren Größe durch $\dot{\mathfrak{E}} \cdot \sin(\dot{\mathfrak{E}}, \mathfrak{E})$ gegeben ist.

Diese zweite Feldstärke ist die Ursache der Ausbreitung elektrischer Schwingungen im Raum.

IX. Rückblick. Dieser kurze Streifzug durch das Gebiet der Elektrizitätslehre dürfte gezeigt haben, daß sich alle quasistationären Erscheinungen auf die drei elektrischen Kräfte zwischen Elektronen und Protonen zurückführen lassen.

Der gesamte Magnetismus erscheint hier gegenüber der Realität der Elektronen und Protonen und des elektrischen Feldes als eine Fiktion, der nichts Wirkliches entspricht.

Man gelangt zu dieser Fiktion, wenn man den durch Gleichung (2)

$$P_2 = \frac{C_2}{r^2} v^2 \sin(v, r)$$

gegebenen Vorgang in zwei Schritte zerlegt.

$$P_2 = C_2\left[\frac{v_2}{r^2}\sin(v, r)\right]\cdot v. \tag{34}$$

Man kann nun die Klammergröße als ein selbständiges Wesen auffassen und als Magnetfeld bezeichnen. Man kann zu diesem Zweck die Vektorrechnung einführen.

Ist $\mathfrak{e}_r$ ein Einheitsvektor von der Richtung des Fahrstrahls r, so läßt sich vektoriell schreiben:

$$P_2 = C_2\left[\left[\frac{\mathfrak{e}_r}{r^2}\cdot \mathfrak{v}\right]\mathfrak{v}\right]. \tag{35}$$

Dann steht die Klammergröße, also das Magnetfeld, auf $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{r}$ senkrecht und die elektrische Kraft P_2 wieder auf dem Magnetfeld und $\mathfrak{v}$ senkrecht.

In dieser Weise kann man überall zwischen das elektrische Feld oder den Strom, von dem man ausgeht, und das elektrische Feld oder den Strom, den man ermitteln will, diese Hilfsgröße zwischenschieben. Ob man das tun wird, hängt von der rein praktischen Frage ab, ob dadurch eine Vereinfachung in der Darstellung der Erscheinungen erzielt wird oder nicht.

Zweierlei scheint mir jetzt unbedingt nötig zu sein, nämlich 1. beim Vortrag der theoretischen Elektrotechnik klar darauf hinzuweisen, daß wir niemals etwas anderes wahrnehmen können als elektrische Kräfte, daß sich alle Erscheinungen des sogenannten Elektromagnetismus mit den drei Gleichungen (1) bis (3) beschreiben lassen und daß der Magnetismus eine Fiktion ist; 2. einmal zu prüfen, ob denn nun wirklich durch die Einführung des Magnetismus die Dinge vereinfacht werden oder besser noch, wo sie vereinfacht werden und wo nicht.

Der Magnetismus ist viele Jahrzehnte lang immer wieder durchdacht worden. Die im vorstehenden dargelegte Auffassung ist neu. Es kann nicht verlangt werden, daß sie auf den ersten Anhieb so klar und einfach erscheint wie der Magnetismus, denn sie verhält sich heute zum Magnetismus wie ein Säugling zu einem reifen Mann.

Auch wenn man den Magnetismus als nützliche Fiktion beibehält, ergeben sich dadurch, daß man von den Elektronen und Protonen ausgeht, einige neue Gesichtspunkte, auf die im folgenden noch etwas eingegangen werden soll.

X. Die beiden Grundgesetze des Magnetismus. Wir gehen von den beiden Maxwellschen Hauptgleichungen aus und formulieren sie so:

1. Wenn die elektrische Feldstärke sich über einen Aufpunkt hinbewegt (im Aufpunkt „ändert"), so ist an diesem Aufpunkt eine neue

Größe, die magnetische Feldstärke genannt wird. Sie ist nach Richtung und Größe gleich dem vektoriellen Produkt aus elektrischer Feldstärke und der Geschwindigkeit ihrer Bewegung über den Aufpunkt hin. Sie steht also auf dem Feldstärkenvektor und dem Bewegungsvektor senkrecht.

2. Wenn diese magnetische Feldstärke sich über einen Aufpunkt hinbewegt (an einem Aufpunkt „ändert"), so ist an dem Aufpunkt eine elektrische Feldstärke. Sie ist nach Größe und Richtung gleich dem Vektorprodukt aus magnetischer Feldstärke und der Geschwindigkeit ihrer Bewegung über den Aufpunkt hin. Sie steht also sowohl auf dem Vektor der magnetischen Feldstärke, als auch auf dem der Bewegung senkrecht.

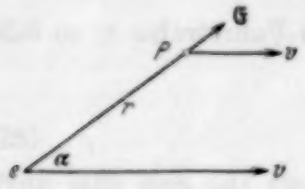


Fig. 6.

Diese beiden völlig symmetrischen Gesetze erschöpfen die gesamten Erscheinungen zwischen bewegten Elektronen.

Genau wie das elektrostatische Feld stellen wir uns auch dieses Magnetfeld eines bewegten Elektrons durch Kraftlinien dar.

Wir nehmen zunächst ein mit konstanter Geschwindigkeit auf gerader Bahn dahinfliegendes Elektron (Fig. 6). Ist $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke, v die Geschwindigkeit, r der Abstand des Aufpunktes P vom Elektron, α der Winkel zwischen $\mathfrak{E}$ und v, so ist

$$\mathfrak{H} = \frac{1}{c^3}\,[\mathfrak{E} \times \mathfrak{v}] \quad \text{(Fig. 6)} \tag{36}$$

$$\mathfrak{H} = \frac{1}{c^2}\,E \cdot v \cdot \sin\alpha = \frac{e \cdot v \sin\alpha}{r^2}$$

und steht stets auf der $\mathfrak{E}$—v-Ebene senkrecht. Also sind die magnetischen Kraftlinien konzentrische Kreise um die Bahn des Elektrons. In der zur Bahn senkrechten Ebene, in der sich das Elektron gerade befindet, haben sie ihre größte Intensität, nach beiden Seiten nehmen sie schnell ab.

Wir tun gut, dieses Kraftlinienbild des sich bewegenden Elektrons unserem geistigen Auge ganz scharf einzuprägen. Diese Kraftlinien umhüllen das sich bewegende Elektron wie ein Mantel und bewegen sich mit ihm völlig vereint. Solange die Geschwindigkeit des Elektrons die gleiche bleibt, ist der Kraftlinienmantel der gleiche, steigt sie, wird er dicker und dichter, sinkt sie, schrumpft er zusammen.

XI. Felder und Kräfte in der Umgebung eines konstanten Stromes (mit konstanter Geschwindigkeit bewegter Elektronen). Genau wie in der Elektrostatik gewinnen wir das Kraftfeld mehrerer bewegter Elektronen durch vektorielle Addition der einzelnen Kraftfelder.

Wir nehmen einen konstanten Strom in einem geraden Draht an. Das ist eine ungeheuere Menge mit einer konstanten mittleren Geschwindigkeit strömender Elektronen. Die Elektronen bewegen sich relativ zum Draht. Wir identifizieren uns mit dem Draht. Dann ist der Draht von magnetischen Kraftlinien umhüllt, in einem Querschnitt senkrecht zum Draht nimmt die Kraftliniendichte von der Achse des Drahtes bis zur Oberfläche zu und dann umgekehrt proportional dem Radius nach außen ab. In der Richtung des Drahtes ist die Kraftliniendichte konstant.

Die magnetische Feldstärke ist proportional dem Produkt aus elektrischer Feldstärke, also der wirkenden Elektronenzahl und der Geschwindigkeit der Elektronen. Dieses Produkt heißt Stromstärke. Und zwar ist die magnetische Feldstärke bei i Amp. im Abstand a von einem unendlich langen Drahte $\mathfrak{H} = \frac{0{,}2\,i}{a}$ Gauß. Sind $6{,}28 \cdot 10^{18}$ Elektronen auf eine Strecke von einem Zentimeter gleichmäßig verteilt und strömen sie mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec, so ist die Stromstärke 1 Amp. Also bewegt sich die Feldstärke $\mathfrak{H} = 0{,}2$ Gauß mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec in der Richtung des Stromes. Die Annahme, daß $6{,}28 \cdot 10^{18}$ Elektronen sich mit 1 cm/sec durch den Draht bewegen, erscheint völlig willkürlich. Eine einfache Überlegung zeigt jedoch, daß sich genau das gleiche ergibt, wenn irgendeine beliebige Elektronenzahl n sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, so daß $n \cdot v \cdot e = 1$ Amp. ist. Es würde sich dann eine Feldstärke $\mathfrak{H}_1$ mit einer solchen Axialgeschwindigkeit v_1 bewegen, daß $\mathfrak{H}_1 \cdot v_1 = \mathfrak{H} \cdot 1$ ist. Es kommt eben nur auf das Produkt von $\mathfrak{H}$ und v an, und da ist die einfachste Feststellung die, daß sich das Feld $\mathfrak{H} = \frac{0{,}2\,i}{a}$ Gauß mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec in der Stromrichtung bewegt.

Wir sehen also, daß der Strom nicht nur im Draht fließt, sondern genau so gut in Form elektrischer und magnetischer Kraftlinien in dem den Draht umgebenden Raum. Diese Auffassung ist selbstverständlich, wenn wir uns klarmachen, daß das Elektron nicht nur ein räumliches Gebilde von 10^{-11} cm Durchmesser ist, sondern daß zu ihm das umhüllende, sich bis in die Unendlichkeit erstreckende elektrische Kraftfeld gehört und daß die Zerlegung dieses ganzen Gebildes in den Kern und das Kraftfeld ganz willkürlich ist. Das sich in der Stromrichtung bewegende Magnetfeld erzeugt nach dem zweiten Hauptgesetz eine elektrische Feldstärke $\mathfrak{E} = \mathfrak{H} \cdot \mathfrak{v}$, und zwar ergibt sich, wenn $\mathfrak{H}$ in Gauß und $\mathfrak{v}$ in cm/sec gerechnet wird, $\mathfrak{E}$ in 10^{-8} Volt.

Nun war bei i Amp. $\mathfrak{H} = \frac{0{,}2\,i}{a}$ Gauß, $v = 1$ cm/sec, also wird bei i Amp.

$$\mathfrak{E} = \frac{0{,}2 \cdot 10^{-8}\, i}{a} \text{ Volt}, \tag{87}$$

wie im ersten Teil angegeben.

Daß die magnetischen Kraftlinien sich in der Richtung des sie erzeugenden Stromes, also senkrecht zu ihrer eigenen Richtung fortbewegen, habe ich bisher nirgends in der Literatur gefunden.

Leider besteht hier durch die unglückliche Bezeichnung „Fluß" für die Menge der magnetischen Kraftlinien die Gefahr einer großen Konfusion. Das Wort „Strom" bezeichnet eine Realität. Die Elektronen strömen wirklich. Das Wort „Fluß" ist sinnlos, denn die magnetischen Kraftlinien strömen in ihrer Richtung durchaus nicht. Vielmehr strömen sie nach dem Vorstehenden senkrecht zu ihrer Richtung. Das heißt, der magnetische Strom fließt in der gleichen Richtung wie der elektrische Strom. Wird aber der elektrische Strom beschleunigt, so fließt noch ein magnetischer Strom senkrecht zur Richtung der magnetischen Kraftlinien und zur Beschleunigungsrichtung, hat also wieder mit dem magnetischen „Fluß" nichts zu tun. Daß sich die magnetischen Kraftlinien sehr gut hydrodynamisch abbilden lassen, ist eine Sache für sich und rechtfertigt durchaus nicht, daß man die Worte „Strom" für eine elektrische Realität und „Fluß" für eine hydrodynamische Abbildung nebeneinander als gleichberechtigt gebraucht.

Versuche zur Herstellung von Einzelkristallen binärer intermetallischer Verbindungen.

Von **C. Rossi** in Mailand.

(Eingegangen am 6. Januar 1932.)

Langsame Erstarrung verschiedener Legierungen. — Entstehung von unvollkommenen Einzelkristallen bei einigen Verbindungen.

Die röntgenographische Untersuchung der Strukturen binärer Metalllegierungen hat eine große Anzahl von intermetallischen Verbindungen ergeben, die strukturell dadurch gekennzeichnet sind, daß die Atome der beiden Komponenten sich in möglichster Regelmäßigkeit zu einem Gitter anordnen, dessen Symmetrieverhältnisse dem stöchiometrischen Verhältnis der beiden Atomzahlen entsprechen. Die Bestimmung der vollständigen Struktur solcher Verbindungen wird meistens an Hand von Drehkristallaufnahmen vorgenommen, für die ziemlich kleine Kriställchen genügen.

Für die Feststellung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften bedarf man verhältnismäßig großer Kristalle, deren Herstellung und Untersuchung bisher bei vielen reinen Metallen und einigen binären Mischkristallreihen durchgeführt ist. An Verbindungskristallen waren bis vor kurzem nur die kubisch-raumzentriert kristallisierenden β-Messingkristalle[1]) näher untersucht. Kürzlich ist über die Umwandlungsvorgänge in Kristallen der Verbindung AuCu[2]) gearbeitet worden, ohne daß deren Eigenschaften im einzelnen näher festgestellt wurden. Erst neuerdings ist es gelungen, einzelne große Kristalle der Verbindung $AuCu_3$, die in ungeordneter Atomverteilung erstarrten und erst nach längerem Glühen unterhalb 400° C geordnete Atomverteilung aufwiesen, herzustellen und ihre Eigenschaften in beiden Zuständen festzustellen[3]).

Bei meinen eigenen Versuchen wandte ich das folgende für Legierungskristalle bereits erprobte, von Bridgman angegebene Herstellungsverfahren an.

---

[1]) Frhr. v. Göler u. G. Sachs, Die Naturwissensch. **16**, 412—416, 1928.
[2]) K. Ohshima u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **63**, 210—223, 1930; U. Dehlinger u. L. Graf, ZS. f. Phys. **64**, 359—377, 1930.
[3]) G. Sachs u. J. Weerts, ZS. f. Phys. **67**, 507—515, 1931.

Tabelle 1. Übersicht über die Erstarrungsversuche[1]).

Ungefähre Zusammensetzung			Bei Raumtemperaturen beständige Kristallform		Zahl der Versuche	Kristallite im Probenquerschnitt			Mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur	Ebene Spaltflächen bei Raumtemperatur
						Zahl der untersuchten Proben				
Formel $A_m B_n$	At.-% A	Gew.-% A	Art	Entsteht unmittelbar aus der Schmelze		Viele	Wenige	Eine		
Cu_3Zn_8 .	40	39,6	γ-Messing, kubisch mit $4 \times 13 = 52$ Atomen im Elementarkörper	ja	3	1	—	2	spröde, hart	nein, glasartig
Cu_5Zn_8 .	38,45	37,8		ja, Erstarrungsintervall?	21	5	14	2	spröde, hart	nein
Ag_5Zn_8 .	38,45	50,8			3	3	—	—	läßt sich etwas plastisch deformieren	nein
$Cu_{31}Sn_8$.	79,5	67,41	kubisch, Atomlagen ähnlich wie Cu_5Zn_8	nein	12	4	5	3	brüchig	unsicher, da dendritisch
Cu_3Sn .	75,0	61,6	hexagonal, Kugelpackung mit Überstruktur	ja	1	1	—	—	brüchig	unsicher
$CuSn$ . .	50,0	34,85	hexagonal vom NiAs-Typ	nein	5	4	1	—	spröde	unsicher
$CuAl_2$ . .	33,3	53,9	tetragonal raumzentriert	ja	6	—	4	2	spröde, brüchig	anscheinend ja
Cu_3Si . .	75,0	87,1	unbekannt	ja	3	3	—	—	brüchig	anscheinend nein
$SnMg_2$.	33,3	70,9	Fluorit-Typ	ja	1	—	1	—	sehr spröde und sehr brüchig	ja
$AuSn$ . .	50,0	62,4	wie $CuSn$	ja	1	1	—	—	—	—

[1]) Über kristallographische und strukturelle Einzelheiten, Literatur usw. vgl. P. P. Ewald u. C. Hermann, Strukturbericht 1913 bis 1926, erschienen in Fortsetzungen in der ZS. f. Krist. (A).

Eine Schmelze der gewünschten Zusammensetzung — gegebenenfalls mit einem geringen Überschuß der leichter verdampfenden Komponente — wurde im Kohlerohrtiegel in einem stehenden elektrischen Ofen durch eine 50 bis 100° über dem Schmelzpunkt liegende Zone langsam mittels Uhrwerk oder Elektromotor herabgelassen. In einigen Fällen wurde ein Vakuumofen[1]) mit Stickstoffüllung benutzt. Die erhaltenen zylindrischen Proben von 6 bis 10 mm Durchmesser wurden kräftig abgeätzt und röntgenographisch durch Drehkristallaufnahmen bei tangierendem Primärstrahl untersucht. Ferner wurden einige qualitative Feststellungen über die Härte, die Spaltbarkeit und den Habitus des Probeninneren gemacht.

Eine Übersicht über die angestellten Erstarrungsversuche gibt die Tabelle 1. Allgemein ergab sich, daß die Herstellung von großen Verbindungskristallen auf sehr erhebliche Schwierigkeiten stößt. Auch in den Fällen, in denen die Schmelze unmittelbar in der bei Raumtemperatur beständigen Kristallform erstarrt, gelang es fast nie, die Bildung neuer Keime zu verhindern, obwohl die Versuchsbedingungen weitgehend variiert wurden. Nur bei sehr wenigen Proben war nach dem Röntgenbild ein einziger Kristall über den ganzen Querschnitt entstanden (vgl. in der Tabelle die Verbindungen Cu_2Zn_3, Cu_5Zn_8, $Cu_{31}Sn_8$, $CuAl_2$) und nur ein Cu_2Zn_3-Kristall ergab ein gutes Röntgenbild. In den anderen Fällen zeigten die Röntgenbilder starke Unsymmetrie infolge von Baufehlern der Kristalle, wie sie bei Legierungskristallen nicht selten beobachtet werden. Der Cu_2Zn_3-Kristall war etwa nach [011] orientiert; nach halbstündigem Anlassen auf 700° scheint er zerfallen zu sein. Übrigens handelt es sich hier um keine eigentliche Verbindung, da nach Westgren und Phragmèn[2]) die ideale γ-Phase der Messinge die Zusammensetzung Cu_5Zn_8 hat. Bemerkenswert ist, daß die $CuAl_2$-Proben stets aus mehreren ähnlich orientierten Kristalliten bestanden, deren eine Hauptachse der Probenachse nahezu parallel lag. Mit anderen Worten zeigt diese Verbindung eine sehr bemerkenswerte Neigung zu einem Wachstum in einer der drei Hauptachsenrichtungen. Was die allgemeine Unsymmetrie der Röntgenbilder betrifft, so habe ich bemerkt, daß fast alle Kristalle gleichartige und gleich starke Baufehler zeigten. Die Schwierigkeiten bei der Herstellung von einzelnen gut gewachsenen Metallverbindungskristallen hängen vielleicht allgemein mit Verdampfungserscheinungen zusammen, die zu Störungen in der Parallelität der regelmäßigen Atomschichten führen.

---

[1]) G. Sachs u. J. Weerts, ZS. f. Phys. **62**, 473—493, 1930.
[2]) A. Westgren u. G. Phragmèn, Phil. Mag. **50**, 311—341, 1925.

Große Schwierigkeiten bereitete insbesondere das Verdampfen des Zinks, das auch im Stickstoff bei Atmosphärendruck infolge der langsamen Erstarrung zu starken Konzentrationsschwankungen in den einzelnen Proben führt. Möglicherweise würde man bei Anwendung eines erheblichen Überdrucks bessere Ergebnisse erzielen.

Die Versuche wurden im Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem, im Sommer des Jahres 1930 ausgeführt. Herrn Professor Dr.-Ing. G. Sachs danke ich für die Anregung, Leitung und Unterstützung der Arbeiten, Herrn Dr.-Ing. J. Weerts für seine Beratung bei der Abfassung des Berichts.

Feinstruktur der Linie 4686 des He^+ im parallelen elektrischen und magnetischen Felde.

Von **D. P. Ray-Chaudhuri** in Calcutta, Indien.

(Eingegangen am 27. Dezember 1931.)

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich die Feinstruktur der H_α-Wasserstofflinie im parallelen elektrischen und magnetischen Felde berechnet. Ich benutzte dazu die Formeln, die N. R. Sen[2]) für parallele Felder auf Grund der Wellengleichungen von Darwin[3]) und Dirac[4]) gegeben hat. Es zeigte sich, daß die maximale Aufspaltung etwa 0,008 Å erreicht, das ist fast die Grenze dessen, was unsere besten Instrumente zurzeit an Auflösung leisten können. Da die Aufspaltung in der Feinstruktur mit der vierten Potenz der Atomnummer variiert, schien es vorteilhaft, die Berechnung auf das ionisierte Helium auszudehnen; die Methode ist nur auf wasserstoffähnliche Atome anwendbar. Eine gut zugängliche Linie ist 4686, die dem Übergang von $n = 3$ nach $n = 2$ entspricht. Es folgen die Gleichungen, aus denen man die Energieniveaus erhalten kann.

$$-\frac{n-k+1}{2k-1}G\,.\,a_{k-1,u}+\left(\overline{W}-W_1-\beta u-\omega(u+1)-\mu\delta\right)a_{k,u}$$
$$-\frac{(k+u+1)(k-u+1)(n+k+2)}{2k+3}G\,.\,a_{k+1,u}$$
$$-(k+u+1)\beta\,b_{k,u+1}=0,$$

$$-\frac{n-k+1}{2k-1}G\,.\,b_{k-1,u}+\left(\overline{W}-W_1+\beta u-\omega(u-1)-\mu\delta\right)b_{k,u}$$
$$-\frac{(k+u+1)(k-u+1)(n+k+2)}{2k+3}G\,.\,b_{k+1,u}$$
$$-(k-u+1)\beta\,.\,a_{k,u-1}=0$$

---

[1]) ZS. f. Phys. **65**, 824, 1930.
[2]) Ebenda **56**, 673, 1929.
[3]) Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 654, 1928.
[4]) Ebenda (A) **117**, 610, 1928.

mit

$$\mu = \frac{8\pi^4 . m N^4 e^8}{c^3 h^4 (n+1)^3}; \quad \beta = \frac{\mu}{k(k+1)(2k+1)}; \quad W_1 = \mu\left(\frac{3}{4} \cdot \frac{1}{n+1} - \frac{1}{k+\frac{1}{2}}\right),$$

$$G = (n+1)\Delta = \frac{3(n+1)h^2 F}{8\pi^2 m N e}; \quad \omega = \frac{eHh}{4\pi m c},$$

$$n \geqq k \geqq 0; \quad \delta \begin{cases} = 1 \text{ für } k = 0, \\ = 0 \text{ für } k \neq 0. \end{cases}$$

Die zweiten Indizes der Koeffizienten a und b sind in ihrem absoluten Betrage gleich oder kleiner als die ersten Indizes. Die übrigen Buchstaben haben ihre übliche Bedeutung. $\overline{W}$ gibt die Aufspaltung des Energieniveaus.

Im allgemeinen gibt es $2(n+1)^2$ Gleichungen für irgendeinen Wert von n. Die 32 Gleichungen für den Fall $n = 3$ bilden zwei abgeschlossene Gruppen von je 16, die sich wiederum in kleinere Gruppen von 7, 5, 3 und 1 unterteilen lassen. Jede dieser Gruppen bildet eine Bestimmungsgleichung, die die Energieniveaus liefern. Es folgen die Lösungen, die in erster Näherung richtig sind ($\mu \lessdot \omega$ und G).

Tabelle 1.

Energiewerte ohne relativistische Korrektion	Relativistische Korrektion	Energiewerte ohne relativistische Korrektion	Relativistische Korrektion
0	$-\frac{109}{336}\mu_3$	$\pm\omega \pm G_3$	$-\frac{337}{1680}\mu_3$
$\pm 2G_3$	$-\frac{47}{140}\mu_3$	$\pm 2\omega$	$-\frac{15}{112}\mu_3$
			$-\frac{297}{1680}\mu_3$
$\pm\omega$	$-\frac{13}{16}\mu_3$	$\pm 2\omega \pm 2G_3$	$-\frac{29}{168}\mu_3$
	$-\frac{1977}{8400}\mu_3$	$\pm 3\omega \pm G_3$	$-\frac{37}{336}\mu_3$
$\pm\omega \pm \sqrt{5} . G_3$	$-\frac{2329}{8400}\mu_3$	$\pm 4\omega$	$-\frac{1}{12}\mu_3$

μ_3 und G_3 sind Werte von μ und G für $n = 3$.

Werte für die Energieniveaus für $n = 2$ sind in der früheren oben erwähnten Arbeit berechnet worden. Die erlaubten Übergänge[1]) liefern die folgenden Linien (vgl Tabelle 2) mit ihrem Polarisationszustand. Die Berechnung ihrer Intensitäten stellt eine zu umfangreiche Aufgabe dar,

[1]) C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **116**, 227, 1927.

als daß man sie in Angriff nehmen könnte; aber einige dieser Linien werden zweifellos wegen ihrer sehr geringen Intensität nicht auftreten. Wo Feinstruktur vorhanden ist, wird sie in der zweiten Spalte der folgenden Tabelle angedeutet; Spalte 3 bringt die Aufspaltungen in Ångström.

Tabelle 2.

Parallele Komponenten			Senkrechte Komponenten		
Lage der Linie ohne relativistische Korrektion	Anzahl der Komponenten	Aufspaltung in Ångström	Lage der Linie ohne relativistische Korrektion	Anzahl der Komponenten	Aufspaltung in Ångström
0	2	0,0003	$\pm G_2$	2	0,0054
$\pm G_2$	—	—	$\pm G_3$	—	—
$\pm G_3$	—	—	$\pm G_2 \pm 2 G_3$	—	—
$\pm G_2 \pm G_3$	—	—	$\pm 2 G_2 \pm G_3$	—	—
$\pm 2 G_2$	2	0,0029	$\pm \omega$	3	0,005
$\pm \omega$	2	0,0032	$\pm \omega \pm G_2$	2	0,0115
$\pm \omega \pm 2 G_2$	2	0,0029	$\pm \omega \pm 2 G_2$	2	0,0029
$\pm \omega \pm 2 G_2 \pm 2 G_3$	—	—	$\pm \omega \pm 2 G_3$	2	0,0032
$\pm \omega \pm 2 G_3$	2	0,0029	$\pm \omega \pm 2 G_2 \pm 2 G_3$	2	0,0032
$\pm \omega \pm G_2 \pm G_3$			$\pm \omega \pm G_2 \pm G_3$	2	0,0073
			$\pm 2 \omega$	2	0,0115
			$\pm 2 \omega \pm G_2$	—	—
			$\pm 2 \omega \pm G_3$	—	—
			$\pm 2 \omega \pm G_2 \pm 2 G_3$	—	—
			$\pm 2 \omega \pm 2 G_2$	2	0,0115

Für die Linien $\pm \omega \pm 3 \Delta$, $\pm 2\omega$ und $\pm 2\omega \pm 6 \Delta$ ist die Feinstrukturaufspaltung so groß, daß sie der Messung zugänglich ist. Es liegen Anzeichen dafür vor, daß diese Linien merkliche Intensität besitzen.

Calcutta, Ghosh Physical Laboratory, University College of Science.

Bemerkung zu der Mitteilung von F. Seidl: „Beeinflussung der Leitfähigkeit von Paraffin durch Röntgen- und γ-Strahlung“ [1]).

Von **Georges Guében** in Lüttich.

(Eingegangen am 12. Januar 1932.)

Zur Ergänzung der sehr interessanten Mitteilung von F. Seidl glaube ich darauf hinweisen zu müssen, daß ich durch eine Reihe von Untersuchungen dazu geführt worden bin, folgendes festzustellen [2]):

1. Die γ-Strahlung verursacht eine Änderung in der Leitfähigkeit des Ceresins (Schmelzpunkt 60° C).

2. Diese Änderung ist einem Ionisationsprozeß zuzuschreiben, der mit dem bei Gasen vorkommenden zu vergleichen ist. Das Studium dieser Ionisation führt zur Annahme eines Gesetzes der linearen Wiedervereinigung der gebildeten Ionen, $\frac{dn}{dt} = q - \alpha n$.

3. Aus dieser Untersuchung ergab sich für die Ionenbeweglichkeit folgende Beziehung:

$$u_1 + u_2 = 18 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}},$$

also ein Wert, welcher etwa zehnmal größer ist, als der von Bialobjeski gefundene.

4. Der spezifische Widerstandswert des Ceresins beträgt $3 \cdot 10^{18}$ Ohm/cm; diese Zahl stimmt überein mit derjenigen, welche H. Neumann für das Paraffin feststellte.

5. Die aus der Dipoltheorie und der Untersuchung der Ionisation gefolgerte Dielektriktheorie ergibt für den anomalen Ladungsstrom eine Formel, welche, wie die von E. v. Schweidler, eine Summe von Exponentialfunktionen ist.

Lüttich, Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) F. Seidl, ZS. f. Phys. **73**. 45, 1931.

[2]) G. Guében, Mém. de l'Acad. roy. de Belg. (Cl. des Sc.) **11**, 1930; Phil. Mag. **11**, 405; **12**, 197, 1931.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und dem Forschungslaboratorium des Siemens-Konzerns.)

Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XIII. Kontaktwiderstand zwischen Supraleitern und Nichtsupraleitern.

Von **R. Holm** und **W. Meissner** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1932.)

Es wird untersucht, ob Kontakte ohne Verschweißung supraleitend werden und ob reine metallische nichtsupraleitende Kontakte einen Übergangswiderstand haben. I. Meßmethode. II. Ausführung der Messungen. III. Temperaturabhängigkeit des normalen Kontaktwiderstandes. IV. Versuche, rein metallische Kontakte herzustellen. V. Supraleitende Kontakte.

Sowohl für die Theorie der Supraleitung, die ein Arbeitsgebiet des einen von uns ist, wie für die Theorie des elektrischen Kontaktwiderstandes, die den anderen von uns zurzeit besonders beschäftigt, ist eine Untersuchung über den Kontaktwiderstand bei tiefsten Temperaturen wichtig.

Die Messungen, über die im folgenden berichtet wird, wurden im Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführt. Die verwendeten Kontaktapparate wurden im Forschungslaboratorium des Siemenskonzerns hergestellt und, wenn erforderlich, im Kältelaboratorium der Reichsanstalt mit Helium gefüllt.

Zwei Hauptfragen waren es, auf die wir vor allem eine Antwort suchten:

1. Können Kontakte auch ohne Verschweißung der Kontaktmetalle supraleitend werden?

2. Besitzen rein metallische Kontakte, solange sie nicht supraleitend sind, einen Übergangswiderstand?

Bezüglich der ersten Frage lag bereits ein Versuch von Kamerlingh Onnes vor[1]), der mit Hilfe eines Kontaktes Blei gegen Blei einen supraleitenden Stromschlüssel herstellen konnte. Bei dem Versuch von Kamerlingh Onnes war aber nicht näher untersucht worden, ob etwa nur ein metallischer Kontakt mit außerordentlich geringem Übergangswiderstand vorlag, oder ob der Kontaktwiderstand wirklich alle Eigenschaften eines supraleitenden Widerstandes besaß. Ferner erschien es für die Theorie der Supraleitung besonders interessant zu untersuchen, ob auch Kontakte zwischen zwei verschiedenen Supraleitern, z. B. zwischen Blei und Zinn,

[1]) H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden 141b, 1914, § 11.

supraleitend werden. Würde dies der Fall sein, so entständen Schwierigkeiten für die Auffassung, daß der Supraleitstrom dadurch zustande kommt, daß Elektronen in Quantenbahnen von Atom zu Atom übergehen, wie insbesondere von Einstein betont worden ist[1]). Es liegt zwar auch in dieser Beziehung ein Versuch von Kamerlingh Onnes und Tuyn[2]) in Leiden vor: In einem aus Blei -und Zinnstücken zusammengelöteten Ring bleiben Dauerströme bestehen. Doch ist dieser Versuch auch nach Ansicht der Leidener Physiker nicht bindend[3]). Einerseits ist es nicht ausgeschlossen, daß die beobachteten Dauerströme geschlossene Ströme in den einzelnen Blei- und Zinnteilen sind, andererseits waren die Blei- und Zinnteile miteinander verschmolzen. Es bestand also eine Blei--Zinn-Legierung, von der man an sich neuerdings weiß, daß sie supraleitend wird. Dagegen ist es eben unsicher und für die Theorie besonders interessant, ob der Übergang zwischen einem Blei- und Zinnstück, die sich berühren, ohne verschweißt zu sein, supraleitend wird.

Unsere Messungen haben den Versuch von Kamerlingh Onnes betreffs Supraleitfähigkeit eines Kontaktes Blei gegen Blei im vollen Umfange bestätigt und weiter gezeigt, daß die Kontakte Blei–Blei, Zinn–Zinn und Blei–Zinn alle Eigenschaften eines Supraleiters besitzen, insbesondere die Abhängigkeit der Sprungtemperatur von dem Belastungsstrom bzw. dem von ihm hervorgerufenen magnetischen Feld.

Bezüglich der zweiten Frage hatten Versuche des einen von uns[4]) schon gezeigt, daß man Kontakte zwischen Edelmetallen auch in Luft und erst recht in hohem Vakuum so weit sauber erhalten kann, daß der Übergangswiderstand bei Zimmertemperatur und größerem Kontaktdruck gegenüber dem Ausbreitungswiderstand in den sich berührenden Metallstücken nicht mehr sicher meßbar ist. Immerhin schien es möglich, daß bei sehr niedriger Temperatur, wo der Ausbreitungswiderstand verschwindend klein wird, ein Übergangswiderstand nachweisbar würde. Es erschien auch nicht ausgeschlossen, daß der Übergangswiderstand bei tiefer Temperatur anwachsen konnte. Die Untersuchungen bei tiefen Temperaturen haben nun ergeben, daß es selbst bei Edelmetallen sehr schwer ist, den Übergangswiderstand völlig zu beseitigen. Man findet meistens einen Übergangswiderstand, der unterhalb der Zimmertemperatur wenig tempe-

---

[1]) A. Einstein, Gedenkbuch für Kamerlingh Onnes, S. 429. Leiden 1922.
[2]) H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden Suppl. 50a, S. 16, 1924.
[3]) W. Tuyn, Comm. Leiden 198, S. 16, 1929.
[4]) R. Holm bzw. R. Holm u. R. Störmer, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. 7, Heft 2, S. 217, 1929; 9, Heft 2, S. 323, 1930.

raturabhängig ist. Durch besondere Behandlung und besonders durch Ausglühen bei hohem Vakuum läßt sich der Übergangswiderstand weitgehend beseitigen.

1. Methodisches.

Die Versuche wurden hauptsächlich bei der Temperatur des unter normalem Druck siedenden flüssigen Wasserstoffs (20,4° abs.) und im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums (1,2 bis 4,2° abs.) angestellt. Bei den Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium wurden die Versuchsapparate teilweise direkt in den Heliumverflüssiger eingebaut, teilweise in ein Gefäß mit flüssigem Helium, das sich neben dem Verflüssigungsapparat befand und in welches das flüssige Helium aus dem Verflüssiger selbst übergehebert werden konnte[1]). Dieses Gefäß besaß etwa $^3/_4$ Liter Inhalt; es wurde außen mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Das flüssige Helium hielt sich in ihm mehrere Stunden lang. Die Messungen in diesem Gefäß waren erforderlich, um Versuchsapparate verwenden zu können, bei denen die Kontaktmetalle bei der Temperatur des flüssigen Heliums gegeneinander bewegt werden konnten. Diese Bewegung erschien notwendig, um ganz sicher zu sein, daß nicht an Kontakten gemessen wurde, welche durch anfängliche Stromstöße verschweißt worden waren. Eine derartige „Fritterung" ist nach den Versuchen des einen von uns schon bei verhältnismäßig niedrigen Spannungen und Strömen durchaus möglich.

Das Prinzip der verwendeten Kontaktapparate zeigen die Fig. 1 bis 4. Fig. 1 gibt das Schaltschema für die den Fig. 2 und 3 entsprechenden Anordnungen. Es bedeuten SS zwei horizontal liegende Stäbe. Quer über ihnen liegt ebenfalls horizontal der Stab Q, der mit jedem der Stäbe S einen Kontakt bildet. Der Kontaktdruck wurde entweder mit Gewichten (die genaueste Methode) oder durch Federdruck erzeugt. Das Gewicht wurde entweder direkt in der Mitte des Stabes Q angehängt (Apparat I), oder es wirkte auf den Stab Q vermittelst einer Hebelübertragung. Eine solche Anordnung zeigt Fig. 3 (Apparat II). Sie hat den Vorzug, daß die Hebelvorrichtung nicht mit abgekühlt wird. Ein anderer Apparat (Apparat III), bei dem der Druck vermittelst des Hebels etwa auf das Zehnfache vergrößert wurde, ist hier nicht abgebildet worden. Das Prinzip der mit Federdruck arbeitenden Apparate zeigt Fig. 4 (Apparat IV).

Die Kontaktapparate befanden sich in Glasgefäßen, die zunächst evakuiert und sodann meistens zur Erzielung besserer Wärmeübertragung mit Helium gefüllt wurden. Wo im folgenden ohne Heliumfüllung gearbeitet

[1]) W. Meissner, M. Polanyi u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **66**, 477, 1930

wurde, ist dies besonders vermerkt worden. Die Fig. 2, 3 und 4 veranschaulichen die Ausführungen der Apparate. Fig. 2 ist wohl ohne weiteres verständlich. In Fig. 3 sind a und b die beiden zum Kontakt gebrachten Drähte. Der untere, a, wird von einem Bügel B gehalten, der an einem Waagebalken W (ein geschlossenes Glasgefäß) hängt. Im W kann eine Eisenkugel magnetisch von der Lage k zur Lage k' oder umgekehrt gezogen werden. Bei der Lage k' der Kugel wird a nach unten geschoben und daher der Kontakt gelöst. Bei der Lage k der Kugel dagegen wird a nach oben gezogen und der Kontakt mit bestimmtem Druck hergestellt. Nur das

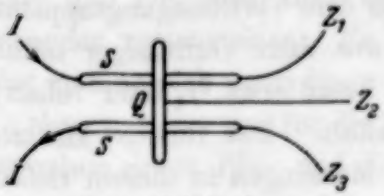


Fig. 1. Schaltschema.

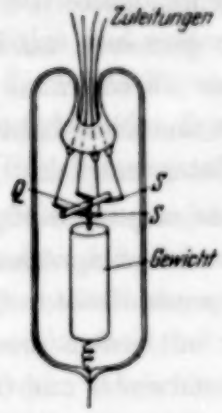


Fig. 2. Apparat I.

Fig. 3. Apparat II.

Fig. 4. Apparat IV.

untere Gefäß mit den Kontaktdrähten wird gekühlt. Die Hebelvorrichtung befindet sich oberhalb des Dewargefäßes mit der Kühlflüssigkeit, ist vom gekühlten Teil durch ein langes Rohr getrennt und stört also die Schnelligkeit der Abkühlung nicht durch ihre Wärmekapazität.

In Fig. 4 (Apparat IV) sind a und b die beiden Kontaktstücke, welche von den Federn f und F mit gewissem Druck aneinander gepreßt werden. Allerdings ist es möglich, daß dieser Druck sich mit der Temperatur etwas ändert. Er ist also nicht so genau definiert wie bei den Apparaten II und III. Dafür besteht aber die Möglichkeit, das Kontaktstück a von b vermittelst des im Wellrohr r beweglich befestigten Glasstabes g abzuheben. Man konnte sogar bei einigen Apparaten a und b

gegeneinander *verschieben*, ohne sie voneinander abzuheben. Gegenüber Apparat II besteht der Vorteil, daß das ganze Gefäß in das flüssige Helium eingetaucht werden kann. Die Glasfeder ist auch dort noch gut verwendbar.

Sämtliche Spannungsmessungen wurden mit Hilfe eines Kompensationsapparats ausgeführt, so daß man von dem Widerstand der Zuleitungen unabhängig war.

II. Allgemeines über die Ausführung der Messungen und über deren Verwertung.

Es liegt in der Natur der Sache, daß der flüssige Wasserstoff oder das flüssige Helium nur an gewissen Tagen hergestellt wurde und für die Versuche zur Verfügung stand. An solchen Tagen wurden möglichst viele der geplanten Versuche durchgeführt. Für die Übersicht der Resultate ist es natürlich gleichgültig, welche Versuche nun an dem einen oder anderen Tage ausgeführt wurden; es hat aber einen Wert, zu wissen, welche Messungen so zusammenhängen, daß sie als eine Beobachtungsreihe mit demselben Apparat bezeichnet werden müssen. Solche Beobachtungsreihen sind im folgenden von 1 bis 23 numeriert worden. Nur muß von vornherein dem Mißverständnis vorgebeugt werden, daß eine solche Reihe sich auf ein und dieselbe Kontaktstelle bezieht. Nach vielen Erfahrungen über Kontakte möchten wir behaupten, daß kaum zwei aufeinander folgende Messungen bei verschiedenen Temperaturen zu genau derselben Kontaktstelle gehören. Widerstandssprünge, die bei Temperaturänderung auftraten, und zwar recht unregelmäßig abwechselnd nach oben oder unten, zeigten, daß Veränderungen der Berührungsstelle erfolgten. Sie wurden teilweise wohl durch ungleichmäßige thermische Ausdehnungen, teilweise durch unvermeidliche Erschütterungen hervorgerufen. Wir sind bei den Messungen auch meistens so vorgegangen, daß bei konstant gehaltener Temperatur Messungen an verschiedenen Kontaktstellen erfolgten, die durch Erschütterung oder Abheben und Auflegen (Apparat II, III und IV) hergestellt wurden. Mittelwerte von solchen Messungen sind zu vergleichen. Die Ergebnisse von Messungen bei Zimmertemperatur vor und nach den Versuchen bei tiefer Temperatur wurden gemittelt. Beispiele davon, wie die einzelnen zu verschiedenen Kontaktstellen gehörigen Ablesungen streuen, sind in den Tabellen 2 und 3 enthalten. Um diese Tabellen zu verstehen, muß man beachten, daß die in der Tabelle aufgeführten, gemessenen Einzelwiderstände sich teilweise auf zwei hintereinander geschaltete Kontaktstellen beziehen, während die Mittelwerte immer für einen Kontakt gelten und für zwei hintereinander geschaltete Kontakte aus den gemessenen

Werten durch Division mit 2 gewonnen sind, wie in der Tabelle durch den Zusatz „$^1/_2$ von" angedeutet ist.

In den Tabellen sind die einzelnen Meßreihen (z. B. Reihe 2, Reihe 8) und die verwendeten Apparate (Apparat I, II, III oder IV) immer angegeben worden. 2a, 2b usw. bezeichnen Unterabteilungen der Reihe 2.

Beim Kontakt zwischen zwei Metallstücken (Elektroden) kann man verschiedene Fälle unterscheiden:

1 *Rein metallischer* Kontakt, wobei der Kontaktwiderstand den Wert hat, den er auch hätte, wenn die Elektroden an der Berührungsfläche oberflächlich verschmolzen wären, so daß der Kontaktwiderstand ein reiner Ausbreitungswiderstand in den beiden Elektroden ist.

2. Kontakt über eine *Fremdschicht* (z. B. Oxyd), wobei der Übergangswiderstand in dieser um Zehnerpotenzen größer als der Ausbreitungswiderstand im Metall sein kann oder auch (z. B. Beladung mit Gashäuten) von gleicher Größenordnung wie der Ausbreitungswiderstand bei Zimmertemperatur ist.

Es wird im folgenden versucht, aus den Beobachtungen Folgerungen darüber zu ziehen, mit welcher Kontaktart man es zu tun hat.

III. Messungen über die Temperaturabhängigkeit von Kontaktwiderständen zwischen Metallen vor Eintritt der Supraleitfähigkeit.

Immer, wenn wir die Kontaktwiderstände auf ihren Ohmschen Charakter (d. h. ihre Unabhängigkeit vom Strom) prüften, fanden wir diesen innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit vorhanden in dem benutzten Stromgebiet, das meistens 0,1 bis 1 Amp. war. Die ausführlichsten Meßreihen dieser Art sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Tabellen 2 und 3 geben die Abhängigkeit des Kontaktwiderstandes von Last und Temperatur und zwar von Zimmertemperatur hinab bis zu 1,2° abs. Alle angegebenen Messungen sind Mittelwerte aus sehr wenig streuenden Einzelwerten (vgl. Tabelle 1), gültig für je eine Kontaktstelle bzw. für je ein Paar von Kontaktstellen, wenn es sich um zwei hintereinander geschaltete Kontakte handelt. Außerdem sind Mittelwerte (immer für einen einzelnen Kontakt gültig, vgl. oben) von Messungen an verschiedenen Kontaktstellen eingetragen worden.

Bei der Betrachtung der Tabellen 2 und 3 fällt zunächst auf, daß die Widerstände wenig oder gar nicht abnehmen, wenn die Temperatur gesenkt wird. Die Kontaktwiderstände sind also nicht rein metallisch. Versuchsweise nehmen wir zunächst an, daß der Kontaktwiderstand sich aus einem Ausbreitungswiderstand M im reinen Metall von der ganzen Be-

Tabelle 1.

Beispiel für den Ohmschen Charakter von Kontaktwiderständen.

Zwei Kontakte Au—Au hintereinander. $P = 1{,}15$ g. Apparat I.

Reihe 1 b.
Temp. 293° abs.

Amp.	Ohm
0,057 5	0,010 6
0,100	0,010 3
0,202	0,010 3
0,401	0,010 3
0,801	0,010 25
1,602	0,010 28

Reihe 1 c.
Temp. 78° abs. in flüss. Stickstoff.

Amp.	Ohm
0,057	0,039 5
0,100	0,041 1
0,201	0,040 3
0,402	0,039 6
0,804	0,036 1
1,60	0,032 7
0,801	0,031 5
0,400	0,031 2
0,201	0,033 3
0,100	0,033 5
0,057 5	0,034 1

Reihe 1 d.
Temp. 20,4° abs. in flüss. H_2.

Amp.	Ohm
0,057 5	0,022 3
0,100	0,022 4
0,201	0,022 1
0,404	0,021 9
0,801	0,022 2
1,602	0,023 1
0,802	0,020 4
0,401	0,020 6
0,201	0,020 3
0,100	0,021 5
0,057 5	0,020 9

Reihe 1 e.
Temp. 293° abs.

Amp.	Ohm
0,057 5	0,011 3
0,100	0,011 3
0,202	0,011 1
0,402	0,011 1
0,802	0,011 1
1,601	0,011 0

Zwei Kontakte Au—Au hintereinander. $P = 11$ g. Apparat I.

Reihe 2 a.
Temp. 293° abs.

Amp.	Ohm
0,3	0,002 83
0,1	0,002 8
0,03	0,002 8
1,0	0,002 74

Reihe 2 b.
Temp. 4,2° abs. in flüss. Helium.

Amp.	Ohm
1,01	0,002 68
1,01	0,002 58
0,10	0,002 6
0,030 5	0,002 56
1,004	0,002 56

rührungsfläche aus und einem Übergangswiderstand $\bar{a}$ in einer Zwischenschicht zusammensetzt.

Wir betrachten die Messungen der Reihe 3 b am Kontakt Au—Au. Bei Zimmertemperatur wurde der Widerstand $R = 5{,}8 \cdot 10^{-4}$ Ohm gemessen. Ist a_s der Radius der kreisförmig gedachten und wohl auch wirklich nahezu kreisförmigen Berührungsfläche, so setzt sich der Kontaktwiderstand

Tabelle 2.

Widerstand von Kontakten Gold gegen Gold.

Reihe und App.	Zahl der hintereinander geschalteten Kontakte	Kontaktlast P g	Kontaktwiderstand R in Ohm bei 293° abs.	78° abs.	20° abs.	4,2 bis 1,2° abs.
1a bis f App. I	2	1,15	1/2 von 0,015	—	1/2 von 0,012	1/2 von 0,015
			0,025	—	—	0,020
			0,012 5	—	0,020	—
			0,010 3	—	0,021 6	—
			0,011 2	—	0,021 6	—
		Mittel:	0,007 4	—	0,009 1	0,008 8
2 App. I	2	11	1/2 von 0,002 8	—	—	1/2 von 0,002 6
			0,002 87	—	—	0,001 7
			—	—	—	0,004 3
		Mittel:	0,001 42	—	—	0,001 44
3a App. I	1	35	0,000 53	—	—	—
			0,000 60	—	—	—
		Mittel:	0,000 57	0,000 315	0,000 30	0,000 245
3b App. I	1	35	0,000 61	—	—	—
			0,000 55	—	—	—
		Mittel:	0,000 58	0,000 35	0,000 25	0,000 18
4 App. I	1	35	0,000 75	0,000 53	0,000 33	—
5 App. IV	1	400	—	0,000 098	0,000 069	—
			—	0,000 146	0,000 077	—
			—	0,000 132	—	—
		Mittel:	0,000 144	0,000 125	0,000 073	—

zusammen aus dem Ausbreitungswiderstand $M_z = \frac{\varrho_z}{2\,a_z}$ [1]) und dem zu $\frac{1}{a_z^2}$ proportionalen Übergangswiderstand $\ddot{u}_z$ [2]), d. h.:

$$R_z = M_z + \ddot{u}_z .$$

Wir rechnen bei M_z mit dem spezifischen Widerstand ϱ_z des reinen Metalles. Der Radius a_z wird folgendermaßen berechnet: Wir haben den Fließdruck f_z des benutzten Goldes bei Zimmertemperatur gemessen [3]) und

[1]) R. Holm, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **10**, Heft 4, 1931, Formel (2a).

[2]) Siehe R. Holm, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **10**, Heft 4, Formel (2c), S. 3, 1931.

[3]) Siehe R. Holm u. W. Meissner, ZS. f. Phys. **74**, 736, 1932.

Tabelle 3.

Widerstand von Kontakten aus Zinn gegen Zinn, Blei gegen Zinn, Blei gegen Blei.

Reihe und App.	Kontaktart	Kontaktzahl	Kontaktlast P g	Kontaktwiderstand in Ohm bei 293° abs.	78° abs.	20° abs.	4,2 bis 1,2° abs.	Wurde supraleitend? (vgl. Tabelle 6)
6 App. I	Sn—Sn	2	11	½ von 0,010 2	—	—	½ von 0,052	Erst nach Fritterung
				0,041	—	—	0,016	
		Mittel:		0,012 8	—	—	0,017	
7 App. I	Sn—Sn	2	11	½ von 0,039	—	—	—	
				0,062	—	—	—	
		Mittel:		0,025	—	—	0,036	
8 App. II	Sn—Sn	1	(100)	0,000 7	—	—	0,000 5	ja
9 App. I	Pb—Sn	2	11	½ von 0,003 6	—	—	mit mehr als 1 Amp.	ja
				0,005 4	—	—		
				0,005 6	—	—		
		Mittel:		0,002 4	—	—	0,002 1	
12 App. II	Pb—Pb	1	(100)	0,002 75	—	—	—	nicht auf Supraleitung untersucht
				0,002 9	—	—	—	
		Mittel:		0,002 83	0,001 7	0,002 0	—	
13 App. II	Pb—Pb	1	(100)	0,001 1	—	0,000 1	—	ja
				0,001 0	—	0,001 6	—	
		Mittel:		0,001 05	—	0,000 9	—	

gefunden: $f_s = 1{,}3 \cdot 10^6$ g/cm². Nun ist $P = f_s \cdot \pi \cdot a_s^2$. Mit $P = 35$ g ergibt sich $a_s = 2{,}92 \cdot 10^{-3}$ cm. Da $\varrho_s = 2{,}3 \cdot 10^{-6}$ Ohm · cm ist, so erhalten wir zunächst:

$$M_s = \frac{\varrho_s}{2\,a_s} = 3{,}94 \cdot 10^{-4}\ \text{Ohm}.$$

Setzt man bei 4,2° abs. $R_t = M_t + \ddot{u}_t$, so findet man mit $\varrho_t = 1{,}8 \cdot 10^{-8}$ und $f_t = 2{,}7 \cdot 10^{6}$ [1])

$$M_t = \frac{\varrho_t}{2\,a_t} = 0{,}045 \cdot 10^{-4}\ \text{Ohm}.$$

Gemessen war bei 4,2° abs. der Wert $R_t = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ Ohm. Mit den so erhaltenen Werten von M_s und M_t findet man nun weiter:

$$\ddot{u}_s = R_s - M_s = 1{,}86 \cdot 10^{-4} \quad \text{und} \quad \ddot{u}_t = R_t - M_t = 1{,}75 \cdot 10^{-4}.$$

[1]) Siehe R. Holm u. W. Meissner, ZS. f. Phys. **74**, 736, 1932.

Einige verschiedene solcher Berechnungen, die sich auf die Tabellen 2, 3 und 4 stützen, sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Tabelle 4 gibt die benutzten f- und ϱ-Werte an.

Tabelle 4.

Metall	f_z	f_t * [1]	ϱ_z	ϱ_t
Au	$1{,}3 \cdot 10^6$	$2{,}7 \cdot 10^6$	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$
Sn	$0{,}45 \cdot 10^6$	$5{,}5 \cdot 10^6$	$1{,}13 \cdot 10^{-5}$	$0{,}034 \cdot 10^{-5}$
Pb	$0{,}32 \cdot 10^6$	$1{,}49 \cdot 10^6$ [2]	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$	$0{,}063 \cdot 10^{-5}$*
Cu	$2{,}0 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^6$	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 5.

Beob.-Reihe	Kontaktart	P g	In 10^{-4} Ohm gemessen							
			R_z	R_t [2]	M_z	M_t	$\bar{u}_z$	$\bar{u}_t$	$10^9\,\sigma_z$	$10^9\,\sigma_t$
1	Au—Au	1,15	74	88	22	0,32	52	88	4,6	3,7
2	„	11	14,2	14,4	7,0	0,08	7,2	14,3	6,1	5,8
3b	„	35	5,8	1,8	3,94	0,045	1,86	1,75	5,0	2,3
5	„	400	1,44	0,73*	1,16	0,014	0,28	0,72	8,6	10,6
6	Sn—Sn	11	128	170	20	2,1	108	168	265	35
8	„	(100)	7	5	6,7	0,7	(0,3)	4,3	(6,7)	7,8
12	Pb—Pb	(100)	28,3	20*	10,5	0,7	18,3	19,3	560	132
13	„	(100)	10,5	8,6*	10,5	0,7	0,5	7,9	(0)	54
22	Cu—Cu geglüht	(100)	2,4	1,08	2,25	0,03	(0,15)	1,05	(0,8)	2,5
23	Cu—Cu mit Gashaut	(100)	4,0	4,7	2,25	0,03	1,75	4,67	(9)	12

Die betreffenden Kupferkontakte sind an anderer Stelle beschrieben worden[3]). Der Kontakt Nr. 22 war so rein, daß er stark klebte, während Nr. 23 mit einer äußerst dünnen Gashaut überzogen war, welche das Kleben verhindern konnte[4]).

Bezüglich der Zuverlässigkeit der Tabelle 5 beachte man folgendes: Die in eine Klammer gesetzten P-Werte sind etwa auf 30% unsicher. Demgemäß sind die $\bar{u}_z$-Werte für Reihe 8, 13, 22 und 23 nur gerade größenordnungsgemäß sicher. Die $\bar{u}_t$-Werte sind dagegen recht zuverlässig, denn das vom gemessenen R_t abzuziehende M_t ist nur eine kleine Korrektions-

[1]) Die mit einem * bezeichneten Beobachtungen sind bei 20° abs., nicht bei 4,2° abs. ausgeführt.

[2]) Beim Mitteln wurde der Fließdruckmessung I das Gewicht 1, der Messung II das Gewicht 2 zugeordnet.

[3]) R. Holm, F. Güldenpfennig, E. Holm u. R. Störmer, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **10**, Heft 4, S. 20, 1931.

[4]) R. Holm usw, ebenda S. 53.

größe. Das Wichtigste der Tabelle 5 sind die in den beiden letzten Spalten angegebenen Größen σ_s und σ_t, die definiert sind durch:

$$\sigma = \pi a^2 \ddot{u},$$

σ ist also eine Art spezifischer Übergangswiderstand, nämlich der in Ohm berechnete Übergangswiderstand für 1 cm² Übergangsschicht.

Bleiben wir nun zunächst beim Goldkontakt, so fällt auf, daß trotzdem es sich um verschiedene Kontakte mit verschiedener Last handelt, doch σ annähernd konstant bleibt. Sein Mittelwert ist etwa $6 \cdot 10^{-9}$, und zwar ändert sich innerhalb der Genauigkeit der σ-Bestimmung σ nicht mit der Temperatur. Wir möchten daraus schließen, daß alle untersuchten Goldkontakte eine Übergangsschicht von derselben Art getragen haben.

Ungefähr ebenso große σ finden wir bei den Kupferkontakten und auch bei den Kontakten Sn—Sn, Reihe 8, und Pb—Pb, Reihe 13, welche beide supraleitend wurden, während die nicht supraleitenden Kontakte Reihe 6 und 12 viel höhere σ-Werte haben.

Es ist nun keineswegs sicher, daß die ganze aus den Fließversuchen ermittelte Berührungsfläche πa^2 wirklich leitend ist. Vielmehr kann ein Teil derselben durch eine dazwischen liegende, isolierende Substanz (z. B. Oxyd) nichtleitend oder fast nichtleitend sein. Für den übrigbleibenden Teil, gleichviel, ob er aus mehreren Einzelflächen besteht oder nicht, lassen sich aber zwei Minimalbedingungen aufstellen: Er muß erstens größer sein, als sich aus seinem Widerstand berechnet, wenn er rein metallisch leitete, da ja außer dem metallischen Ausbreitungswiderstand noch ein Übergangswiderstand σ vorhanden ist. Zweitens muß der leitende Teil der Kontaktfläche so groß sein, daß die maximale Stromstärke im Metall nahe der Kontaktfläche, die beim Verschwinden der Supraleitfähigkeit beobachtet wird, von ihm vertragen werden kann.

Wir begnügen uns damit, Vorstehendes für den Fall zu untersuchen, daß die leitende Kontaktstelle aus einer kreisförmigen Fläche πb^2 besteht, deren Minimalwert wir aus der Bedingung berechnen, daß der Kontaktwiderstand rein metallisch ist. Dann muß sein:

$$R_t = \frac{\varrho_t}{2b},$$

wobei ϱ_t der Tabelle 4 zu entnehmen ist.

Mit b vergleichen wir sodann den Radius c, der aus dem Maximalwert der Stromstärke J_s, bei der Supraleitfähigkeit noch vorhanden ist, berechnet wird. Diese Maximalwerte J_s wurden für die Kontakte gemessen und sind in Abschnitt V aufgeführt. Dort sind auch die zur Berechnung

erforderlichen Formeln und die Werte von c angegeben. Trägt man nun die Werte von a_t, b und c zusammen, so ergibt sich die Tabelle 6.

Tabelle 6.

Beobachtungsreihe	Kontaktart	P g	R_t in 10^4 Ohm	In μ gemessenes			Gefrittet
				a_t	b	c	
1	Au—Au	1,15	88	3,7	0,01	—	nein
2	„	11	14,4	11,4	0,062	—	„
3b	„	35	1,8	20,3	0,5	—	„
5	„	400	0,73	68,5	1,23	—	„
6	Sn—Sn	11	41	7,8	0,41	2	ja
7	„	11	170	7,8	0,1	1,6	„
8	„	(100)	5	24,5	3,4	3,7	nein
9	Pb—Sn	11	42	15,7	0,6	2,3	„
11	„	(100)	—	47	—	4,1	„
13	Pb—Pb	(100)	8,6	47	3,5	3,2	„
15	Pt—Pt	1,6	103	1,4	1	—	„
17	„	20	5	4,9	2	—	„

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß b von derselben Größenordnung wie c ist, a aber überall größer als b und c, wie es sein muß. Es liegen zwei Möglichkeiten vor:

1. Die ganze Fläche πa^2 führt den Strom und trägt eine Übergangsschicht, welche dann für den Wert von J_s verantwortlich ist, so daß die Berechnung von c aus den an reinen Metallen gewonnenen J_s-Werten nicht zulässig ist.

2. Nur Teile der Fläche πa^2 führen den Strom. Dann können die von diesen Teilen ins Metall gehenden Stromfäden für J_s verantwortlich sein. In diesem Falle könnten die Berührungsstellen aber nicht rein metallisch sein, da der Kontaktwiderstand zu wenig temperaturabhängig ist.

Wir vermuten, daß die Berührungsfläche der Kontakte bei den Reihen 1, 2, 3b, 5 (Au—Au), 8 (Sn—Sn), vielleicht auch 13 (Pb—Pb), 22 und 23 (Cu—Cu) zusammenhängend ist, und eine Übergangsschicht besitzt, welche bei allen von derselben Art ist, da ihr Übergangswiderstand pro Quadratzentimeter sowohl bei Zimmertemperatur wie bei der tiefsten Temperatur 5 bis $10 \cdot 10^{-9}$ Ohm beträgt.

Bei Gold und Platin (vgl. Tabelle 9) sieht man eigentlich keine andere Möglichkeit, als daß die Übergangsschicht, die den Zusatzwiderstand bedingt, eine Gashaut ist. Daß der konstante Zusatzwiderstand auch beim Blei und Zinn durch eine Gasbeladung und nicht durch eine Oxydschicht bedingt ist, ist aus folgendem Grunde wahrscheinlich:

Besondere Versuche, die von W. Meissner, F. Franz und H. Westhoff angestellt wurden, und über die an anderer Stelle berichtet werden wird, ergaben, daß von allen in Betracht kommenden Blei- und Zinnoxyden nur SnO supraleitend wird, und zwar bei einer nur wenig unter dem Sprungpunkt des Zinns liegenden Temperatur. Die Oxyde wurden als Stäbchen, die aus Pulver gepreßt waren, untersucht. Pb_2O und PbO_2 sind gut leitend, werden aber nicht supraleitend; PbO und Pb_3O_4 sind sehr schlecht leitend und werden nicht supraleitend. SnO_2 ist nichtleitend. Auf Blei entsteht an der Luft wohl ein Gemenge von PbO und PbO_2, auf Zinn ein Gemenge von SnO und SnO_2. Außerdem entstehen aller Wahrscheinlichkeit nach auch Hydrate, die in tiefer Temperatur nichtleitend sein werden, da sie wohl nur elektrolytisch leiten. Beim Blei ist es danach ausgeschlossen, beim Zinn äußerst unwahrscheinlich, daß die entstehenden Oxydhäute supraleitend werden. Tatsächlich wurden Pb-Kontakte, die an der Luft besonders stark oxydiert wurden, nicht supraleitend, wie Meissner und Franz feststellten. Bei unseren Messungen fanden wir ebenfalls Sn—Sn- und Pb—Sn-Kontakte, die nicht supraleitend wurden und große Übergangswiderstände hatten.

Danach dürfte es so sein, daß etwa vorhandenes Oxyd beim Fließen des Metalles im allgemeinen zur Seite oder in das Metall hineingedrückt wird, so daß an der Berührungsstelle nur die Gasbeladung, soweit sie nicht auch zur Seite gedrückt wird, außer dem reinen Metall vorhanden ist. Es ist dabei noch zu betonen, daß wir natürlich an sich schon die Kontaktstellen bei unseren Versuchen so sauber wie möglich machten, so daß dickere Oxydschichten in der Regel nicht vorhanden waren.

Auf diese Weise ist dann auch verständlich, daß der konstante Zusatzwiderstand durch die Fremdschicht des Kontaktes bei Sn und Pb von gleicher Größenordnung ist, wie bei Au und Pt. Über die Art der Leitung durch die Gashaut sind einige von uns diskutierte Möglichkeiten in einem Vortrag des einen von uns erwähnt[1]).

Da der Übergangswiderstand sich durchaus wie ein durch Verunreinigungen hervorgerufener Zusatzwiderstand im homogenen Metall verhält, scheint uns die einfachste und natürlichste Annahme die zu sein, daß die Gashaut in der allerobersten Metallschicht liegt und den Widerstand um einen temperaturunabhängigen Betrag heraufsetzt. Die Übergangsschicht wäre danach nicht eigentlich eine Gasschicht, sondern sozusagen ein Mischkristall zwischen Metall und Gas.

---

[1]) R. Holm, ZS. f. techn. Phys. **12**, 663, 1931.

IV. Versuche, um Pt—Pt-*Kontakte durch Glühen so zu reinigen, daß sie sich auch bei sehr niedriger Temperatur rein metallisch verhalten.*

Die in der Tabelle 5 angeführten Messungen zeigen die Schwierigkeit, rein metallische Kontakte zu erhalten. Unsere ersten Versuche mit Platinkontakten ergaben auch, daß Evakuieren des Kontaktgefäßes bei Erhitzung bis zu 300° C und gleichzeitiges minutenlanges Glühen der Platindrähte bei etwa 1000° C die Fremdhaut auf der Oberfläche noch nicht völlig entfernt. Es wurde daher ein Apparat gebaut, dessen Kontaktdrähte geglüht werden konnten, während der Apparat in flüssigen Wasserstoff tauchte. Fig. 3 (Apparat II) zeigt einen Apparat dieser Art. Eine andere Ausführungsart, Apparat V, ähnelte Apparat I (Fig. 2), nur daß der obere Kontaktdraht abgehoben werden konnte. Er war nämlich durch einen Bügel und einen daran schließenden Draht mit einem Hebel verbunden, mit dessen Hilfe der Bügel und der Kontaktdraht gehoben werden konnte. Der Hebel bestand aus Glas, war in einem Wellrohr eingeschmolzen und konnte so wie der Stab *g*, Fig. 4, von außen bewegt werden. Nach Abheben des oberen Drahtes wurden die Drähte geglüht, während das eigentliche Kontaktgefäß in flüssigen Wasserstoff tauchte. Die beim Glühen frei gewordenen Gase (vorwiegend Sauerstoff) dürften sich dabei an der Gefäßwand kondensiert haben. Bei Beginn der Versuche waren die Apparate bis zum Klebevakuum evakuiert. Nur wurde einmal He eingelassen (siehe Tabelle 7).

Die Tabelle 7 gibt eine Zusammenstellung der Messungen am Pt—Pt-Kontakt. Die Angabe „Glühen" bezieht sich auf Glühen im gekühlten Gefäß. Die Tabelle enthält Messungen mit vier verschiedenen Apparaten. Der Apparat Vb unterscheidet sich von Va durch kürzere und massivere Zuleitungsfedern, welche den Temperaturausgleich zwischen Kühlflüssigkeit und Kontaktdrähten befördern.

Der Apparat IV hatte in dieser Hinsicht einen noch besseren Temperaturausgleich. Die siebente Spalte der Tabelle 7 gibt die Wartezeit zwischen dem Eintauchen in den flüssigen Wasserstoff und der Ablesung bzw. zwischen der Beendigung der Heizung und der Ablesung an.

Wir sehen an der Meßreihe 17, daß der Apparat Va noch nach etwa 100 Minuten keinen konstanten Zustand erreicht hat. Ähnlich ist es bei der Reihe 19. Bei ihr wurden die voneinander abgehobenen Drähte zusammen 105 Minuten geglüht, während das Gefäß in flüssigen Wasserstoff tauchte. 97 Minuten nach Beendigung des Glühens wurde der Kontaktwiderstand 0,000 67 Ohm gemessen. Dieser gehörte offenbar noch nicht

Tabelle 7.

Meßreihe Nr.	App.	P g	Widerstand in 10^{-4} Ohm bei der absoluten Temperatur: 293° R_z	77,5°	20,4° R_t	Zeit nach Glühen Min.	Glühtemperatur °C	Glühdauer Min.
15	I	1,6	177	118	103	—	—	—
16	Va	50	71	$17{,}8 \pm 0{,}9$	—	—	—	—
			—	14,5	—	—	(1000)	5
			—	—	5,72	38	—	—
			—	—	5,63	43	1100	5
			—	—	2,52	105		
17	Va	50	$36{,}5 \pm 2$	—	7,3	50	—	—
			—	—	7,3	60	1100	50
			—	—	5,44	90		
			—	—	5,21	105	—	—
			—	—	5,03	135	—	—
			19,5 [1]	—	—	100 [2]	—	—
18	Va	50	22,5	—	1,8	220	1100	20
19	Va	50	—	—	6,7	97	1100	105
			—	—	$2{,}5 \pm 0{,}5$	120	—	He eingefüllt
			—	—	3,1	135	—	He ausgepumpt
20	Vb	50	24,5	—	—	—	—	—
			—	—	3,75	50	(1100)	35 Kontakte nicht bewegt
			—	—	$5 \pm 0{,}2$	75	—	Kontakt bewegt
21	IV	20	35 ± 2	—	2	80	—	—
			—	—	1,93	105	—	—
			—	—	$2 \pm 0{,}05$	115	—	—

zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs, denn sobald in das Gefäß Helium (Druck 23 mm), welches den Temperaturausgleich stark beschleunigte, eingefüllt wurde, sank der Widerstand auf $0{,}00025 \pm 0{,}00005$ Ohm. Neues Auspumpen änderte dann den Widerstand nicht wesentlich.

Wo in der Tabelle Fehlergrenzen angegeben werden, handelt es sich um Abweichungen verschiedener Messungen, zwischen denen die Drähte voneinander abgehoben wurden. Wir taten dies, um Zufälligkeiten der Berührungsfläche statistisch auszuschalten.

In der Reihe 20 hat offenbar der Kontakt bei der tiefen Temperatur zuerst an einer bei höherer Temperatur gebildeten, relativ großen Berührungsfläche geklebt. Nach Bewegen wird darum der Widerstand etwas größer.

[1]) Der besonders kleine Widerstand von 19,5 Ohm am Ende der Meßreihe 17 dürfte noch nicht der Zimmertemperatur entsprechen, weil die Wartezeit von 100 Min. zu kurz ist.

[2]) Nach Herausnahme aus flüssigem H_2.

Schlußfolgerungen aus der Tabelle 7 bezüglich des Übergangswiderstandes.

Der Kontakt des Apparates Va bekam nach jedem Glühen einen kleineren Widerstand bei Zimmertemperatur, als er vorher hatte. Er wurde jedesmal reiner. Einem rein metallischen Kontakt am nächsten kam er bei der Meßreihe 19. Aus der Übereinstimmung der Widerstände R_t der Reihen 18 und 19 (innerhalb der Fehlergrenze sind beide gleich $2 \cdot 10^{-4}$) schließen wir, daß diese Messungen zuverlässig sind und daß der Reinheitsgrad durch das Heizen bei der Reihe 19 nicht verbessert wurde.

Der Kontakt des Apparates IV war von vornherein reiner, als derjenige des Apparates Va wurde, bis seine Drähte bei einem Glühen durchbrannten.

Die Tabelle 9 gibt eine Übersicht mit Hilfe der Größe σ. Sie ist nach dem Muster der Tabelle 5 unter Zugrundelegung der am betreffenden Material gemessenen Daten der Tabelle 8 aufgestellt. Die Last P bei den Reihen 16 bis 21 ist nicht genau bekannt, denn sie ist nicht allein von dem angehängten Gewicht, sondern auch von der Spannkraft der Zuleitungsfedern bestimmt. Wir haben sie so angesetzt, daß $R_z = M_z$ bei der Reihe 18 wird, was nur einen Fehler des M_z und M_t von wenigen Prozent veranlassen dürfte. Aber natürlich wird dann meistens keine Bestimmung von σ_z möglich.

Tabelle 8.

Metall	f_z	f_t	ϱ_z	ϱ_t
Pt	$3{,}0 \cdot 10^6$	$26{,}7 \cdot 10^6$	$1{,}05 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 9.

Beobachtungsreihe	P g	In 10^{-4} Ohm gemessen						$10^9\,\sigma_z$	$10^9\,\sigma_t$
		R_z	R_t	M_z	M_t	U_z	U_t		
15	1,5	177	103	127	2,7	50	100	2,8	0,6
16	~50	71	—	23	—	48	—	80	— [1]
17	~50	36	(5)	23	(0,5)	13	(4,5)	22	(0,85) [1]
18	~50	22,5	2	(22,5)	0,5	?	1,5	?	0,3
21	~50	35	2	(36)	0,78	?	1,2	?	0,09

Wir sehen aus der Tabelle, daß das Platin, ehe es sehr stark ausgeglüht wurde, ein verhältnismäßig großes σ hatte. Am Ende von Abschnitt III ergab sich als normales σ für die meisten Metalle $\sigma = 6 \cdot 10^{-9}$, während die Meßreihen 16 und 17 zu σ_z-Werten führen, die um eine Zehnerpotenz höher liegen. Nur die Meßreihe 15 hat ein σ_z von der normalen

[1]) Bei den betreffenden Messungen herrschte offenbar noch kein Tempe-

Größenordnung. Vielleicht hängt dies damit zusammen, daß Platin nicht nur Gas an der Oberfläche adsorbiert, sondern auch im Innern Gas absorbiert.

Betrachten wir die R_t- und σ_t-Werte der Tabelle 9, so sehen wir bei ihnen wie bei R_s den Einfluß des Glühens. Das Glühen hat speziell in der Reihe 21 das σ_t gegenüber dessen normalem Wert auf fast den hundertsten Teil vermindert, ohne daß wir eine Veranlassung haben, dies als eine äußerste Grenze zu betrachten.

Der σ_t-Wert $0{,}09 \cdot 10^{-9}$ Ohm ist natürich nicht sehr genau. Wir haben in der Tabelle 7 angegeben: $R_t = 2 \pm 0{,}05$. Wegen der Unsicherheit in der Bestimmung der Berührungsfläche (30%) hat auch M_t einen beträchtlichen möglichen Fehler: $M_t = 0{,}78 \pm 0{,}15$. Schließlich ergibt sich $0{,}06 \cdot 10^{-9} < \sigma_t < 0{,}14 \cdot 10^{-9}$ mit einem wahrscheinlichen Wert: $\sigma_t = 0{,}09 \cdot 10^{-9}$. Die so angegebene Unsicherheit stört unsere Überlegung nicht. Ein $\sigma_t = 0$ haben wir also bestimmt noch nicht erreicht, aber wir sind doch geneigt, zu schließen: daß ein reiner Platinkontakt keinen Übergangswiderstand ü besitzt, und wir vermuten, daß überhaupt reine metallische Kontakte keinen solchen Übergangswiderstand haben.

V. Supraleitende Kontakte.

Die ersten Sn—Sn- und Pb—Pb-Kontakte, welche wir auf Supraleitung untersuchten, hatten, wie schon erwähnt, große Übergangswiderstände, wie bei den Reihen 6 und 12 in der Tabelle 5. Sie wurden auch nicht supraleitend. Dann haben wir sie mit Stromstößen aus einer Kapazität C gefrittert (z. B. $C = 20\ \mu$F auf 10 Volt aufgeladen). Im gefritterten Zustande wurden sie supraleitend. Das ist nicht verwunderlich, denn wie der eine von uns gezeigt hat[1]), bedeutet die Fritterung wahrscheinlich den Aufbau von metallischen Brücken zwischen den Elektroden, also eine Art Verschweißung. Die Supraleitung der gefritterten Kontakte bedeutet also keinen Beweis für die Supraleitfähigkeit von Kontakten im eigentlichen Sinne.

Um gefritterte Kontakte ganz sicher zu vermeiden, arbeiteten wir meistens mit sehr niedrigen Kontaktspannungen (Größenordnung 10^{-3} Volt), welche keine Fritterung hervorbringen können, und zum Teil mit Kontakten, deren Elektroden auch in kaltem Zustande gegeneinander verschoben werden konnten, ohne daß dabei der Kontakt abgehoben wurde.

[1]) R. Holm, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **10**, Heft 4, S. 1, 1931. R. Holm, F. Güldenpfennig, E. Holm u. R. Störmer, ebenda **10**, Heft 4, S. 20, 1931.

In dieser Weise wurde verhindert, daß die ganze EMK des Kreises beim Bilden des Kontaktes an diesem lag. Übrigens zeigte sich auch, wenn diese Maßregeln nicht getroffen worden waren, daß der in Frage kommende Kontaktwiderstand ebenso niedrig war, wenn er vor angelegter Spannung gebildet, wie wenn er unter Spannung gelöst und wiederhergestellt wurde. Nur Kontakte mit größeren Widerständen lassen sich überhaupt im eigentlichen Sinne frittern.

Ein Beweis dafür, daß die in der Tabelle 6 berücksichtigten Kontakte nicht mit den kleinen Strömen (0,1 Amp.) des Meßkreises gefrittert worden waren, liegt auch darin, daß sie viel größere Stromstärken im supraleitenden Zustande vertrugen, als es die wenigen dünnen Fritterbrücken hätten tun können[1]).

Der Kontakt der Reihe 6 wird in der Tabelle 3 allerdings als gefrittert bezeichnet. Die Fritterung geschah aber durch Entladung einer Kapazität von 24 μF über einen Gesamtzuleitungswiderstand von nur 1,6 Ohm nach Aufladung des Kondensators auf bzw. 120, 6 und 4 Volt. Dadurch müssen sehr viele Fritterbrücken oder gar größere Verschweißungen entstanden sein.

Sowohl Sn—Sn- wie Pb—Pb-Kontakte sowie der bimetallische Kontakt Pb—Sn wurden ohne Fritterung supraleitend. Im einzelnen sind die Ergebnisse in der Tabelle 10 zusammengefaßt.

Sämtliche supraleitfähigen Kontakte zeigen die für die metallische Supraleitung charakteristischen Merkmale. Die Supraleitfähigkeit tritt nahezu sprunghaft bei einer bestimmten Temperatur auf. Wird die Strombelastung sehr klein gehalten, so werden die Kontakte Zinn gegen Zinn und Zinn gegen Blei etwa beim Sprungpunkt des Zinns (3,7° abs.) supraleitend, während sie kurz vorher noch nahezu denselben Widerstand wie bei Zimmertemperatur haben. Der Sprungpunkt des Kontaktes Blei gegen Blei liegt etwa beim Sprungpunkt des Bleies. Verstärkt man die Strombelastung, so rücken die Sprungpunkte zu tieferen Temperaturen. Bei festgehaltener Temperatur hört die Supraleitfähigkeit bei einer bestimmten Stromstärke auf, genau wie es bei gewöhnlichen Supraleitern der Fall ist. Das Ohmsche Gesetz ist also für supraleitende Kontakte keineswegs erfüllt, während es für nichtsupraleitende Kontakte gültig ist.

Die Übergangskurve zur Supraleitfähigkeit ist bei den Kontaktwiderständen nicht so steil wie bei den Metallen selbst, aus denen die Kontakte gebildet sind, sondern sie ähnelt mehr derjenigen, wie sie der eine von uns

---

[1]) Vgl. § 9, R. Holm, F. Güldenpfennig, E. Holm u. R. Störmer, l. c.

Tabelle 10.

Supraleitfähigkeit von Kontakten.

Reihe und App.	Kontaktart	Kontaktlast P g	Widerstand vor Eintritt der Supraleitfähigkeit in Ohm		Supraleitfähigkeit			
			ohne Fritterung	nach Fritterung	vorhanden bei ° abs.	nicht vorhanden bei ° abs.	bei Strombelastung Amp.	verschwindet bei Amp.
6 App. I	Sn—Sn [1])	11	2,6	—	—	1,2	0,005	—
			0,02	—	—	1,2	0,005	—
			—	0,000 33 [2])	1,2	—	0,1	—
			—	0,004 1	1,2	—	0,1	0,24
			—	0,028	1,2	—	0,005	0,037
7 App. I	Sn—Sn	11	—	0,017	1,3	—	0,015	0,19
8 App. II	Sn—Sn bewegt	(100)	0,000 5	—	3,5	—	0,107	—
			—	—	3,6	—	0,107	—
			—	—	3,3	—	0,107	0,128
			—	—	—	> 3,6	—	—
9 App. I	Pb—Sn	11	0,004 2	—	1,2	—	0,1	0,59
10 App. II	Pb—Sn	(100)	—	—	4,2 [3])	beinahe Supraleitfähigkeit (siehe Tabelle 11)		
11 App. II	Pb—Sn bewegt	(20)	—	—	3,4	—	0,1	0,143
					—	> 3,7	—	—
13 App. II	Pb—Pb bewegt	(100)	0,000 86	—	—	> 7,3	0,1	—
			—	—	4,2	—	0,1	0,616
			—	—	1,2	—	0,2	0,748

bei weniger reinen Metallen mit größerem Restwiderstand z. B. bei Thorium [4]) oder bei nicht sehr reinen Verbindungen [5]) gefunden hat. Vielleicht hängt der wenig steile Abfall auch damit zusammen, daß man es mit geringem Querschnitt der stromführenden Stellen zu tun hat.

Tabelle 11 gibt für einen Kontakt Zinn gegen Zinn und für zwei Kontakte Blei gegen Zinn an, wie der Eintritt der Spuraleitfähigkeit von der Belastungsstromstärke abhängt.

---

[1]) Die angeführten Beobachtungen gehören zu verschiedenen Kontaktstellen, welche bei Apparat I durch Erschütterung und bei Apparat II durch Abheben gewechselt wurden.

[2]) Gefrittert mit Strom aus einer auf die Spannung V aufgeladenen Kapazität C. Der Reihe nach war $C = 48\ \mu F$, $V = 120$ Volt; $C = 20\ \mu F$, $V = 6$ Volt und $C = 20\ \mu F$, $V = 4$ Volt.

[3]) Gefritterter Kontakt.

[4]) W. Meissner, ZS. f. Phys. **61**, 191, 1930.

[5]) W. Meissner u. H. Franz, ebenda **65**, 30, 1930.

Tabelle 11.

Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromstärke vor Eintritt der Supraleitfähigkeit. Kontaktwiderstand.

Sn—Sn, Reihe 7 [1] Temp. 1,3° abs.		Pb—Sn, Reihe 9 Temp. 1,3° abs.		Pb—Sn, Reihe 10 [1] Temp. 4,2° abs.	
Strom Amp.	Widerstand Ohm	Strom Amp.	Widerstand Ohm	Strom Amp.	Widerstand Ohm
0,190	0,0000	0,100	0,000 00	0,107	0,000 000 4
0,196	0,0034	0,61	0,000 017	0,577	0,000 031
0,222	0,015	0,66	0,000 076	1,05	0,000 041
0,599	0,016	0,847	0,003 3	—	—
1,00	0,017	1,00	0,003 8	—	—
0,601	0,016	0,100	0,000 00	—	—
0,401	0,0153	0,599	0,000 57	—	—
—	—	1,00	0,003 85	—	—

Nimmt man an, daß die Stelle mit geringem Querschnitt, d. h. die Kontaktfläche, durch die diese Stromabhängigkeit bedingt ist, aus reinem Metall besteht, so kann man entsprechend der Hypothese von Silsbee [2], die durch die Leidener Messungen gut bestätigt wurde, den mittleren Radius c dieses stromführenden Teiles aus der Stromstärke J_s, bei der die Supraleitfähigkeit verschwindet, angenähert nach der Formel $H = 2 J_s/c$ berechnen, wobei H die magnetische Feldstärke in Gauß am äußersten Rande des Stromträgers ist. J_s ist dabei in Ampere und c in Millimetern gemessen worden. H hat nach den Messungen von Kamerlingh Onnes für Zinn bei 1,6° abs. etwa den Wert 240 Gauß; der Wert bei 1,2° bis 1,3° abs. kann hiervon nicht sehr viel abweichen. Für Blei ist bei 4,2° abs. nach Messungen

Tabelle 12.

Reihe Nr.	Kontaktart	Kontaktlast P g	Gefrittert? [3]	Fließdruck [4] f_t in g/cm²	Schwellenwert des Stromes J_s Amp.	Schwellenwert des Magnetfeldes H Gauß	c in μ	a_t in μ	Temperatur abs.
						etwa			
6	Sn—Sn	11	ja	$5{,}5 \cdot 10^6$	0,24	240	2	7,7	1,2
7	Sn—Sn	11	„	$5{,}5 \cdot 10^6$	0,19	240	1,6	7,7	1,3
8	Sn—Sn	(100)	nein	$5{,}5 \cdot 10^6$	0,128	70	3,7	24,0	3,3?
9	Pb—Sn	11	„	$1{,}49 \cdot 10^6$	0,59	810	2,3	15,3	1,2
11	Pb—Sn	(100)	„	$1{,}49 \cdot 10^6$	0,143	70	4,1	46	3,3
13	Pb—Sn	(100)	„	$1{,}49 \cdot 10^6$	0,62	385	3,2	46	4,2

[1]) Gefritterter Kontakt.

[2]) F. H. Silsbee, Scient. Pap. Bureau of Stand. **14**, Nr. 307, S. 305, 1917.

[3]) Hier mit dem Entladestrom einer Kapazität von 20 μF, die auf 6 bis 10 Volt geladen war, über den Zuleitungswiderstand von etwa 2 Ohm gefrittert.

[4]) Aus der Tabelle 4.

von Tuyn und Kamerlingh Onnes[1]) $H = 385$ Gauß. Danach ergeben sich für c die in der Tabelle 12 aufgeführten Werte. Die zum Vergleich eingetragenen a_t-Werte stammen aus der Tabelle 6 des vorhergehenden Abschnittes, wo der Unterschied zwischen a_t, b und c diskutiert wurde.

An Hand der Tabellen 5 und 6 wurde schon im vorigen Abschnitt der Schluß gezogen, daß die untersuchten supraleitenden Kontakte vermutlich metallisch, nur gestört durch eine Gashaut waren. Der durch die Gashaut hervorgerufene Zusatzwiderstand verschwindet beim Eintritt der Supraleitfähigkeit genau so wie der im kompakten Metall durch Fremdatome oder Moleküle hervorgerufene Zusatzwiderstand, den man bei Nichtsupraleitern als „Restwiderstand" bezeichnet, da er allein bei $T =$ nahe 0^0 übrigbleibt.

Zusammenfassung.

1. Metallische Kontakte besitzen gewöhnlich eine schwer zu beseitigende störende Oberflächenschicht. Die Störung durch sie macht sich besonders bei tiefsten Temperaturen bemerkbar, weil dort der metallische Ausbreitungswiderstand meistens klein gegen den Widerstand der Störschicht wird.

2. Durch Glühen im Vakuum kann man Platin weitgehend von der störenden Substanz in der Oberfläche befreien, so daß der Kontakt sich auch bei den niedrigsten Temperaturen im wesentlichen rein metallisch verhält.

3. Zwischen Supraleitern aus gleichem oder verschiedenem Material (geprüft wurde Sn und Pb) ist ein supraleitender Kontakt ohne Verschweißung der Materialien möglich. Bei Eintritt der Supraleitfähigkeit verschwindet auch der Widerstand der Störschicht.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Mittel, die sie zur Verfügung stellte, zu großem Dank verpflichtet.

---

[1]) W. Tuyn u. H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden Nr. 174a.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und dem Forschungslaboratorium des Siemens-Konzerns.)

Einige Messungen über den Fließdruck von Metallen in tiefen Temperaturen.

Von **R. Holm** und **W. Meissner** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1932.)

Versuchsanordnung für Messungen in tiefen Temperaturen nach der Kugeldruckmethode zur Bestimmung der Berührungsfläche von Kontakten, die bis zum Fließdruck belastet sind. Messungen an Au, Pt, Ag, Pb, Sn, Cu. Form der Eindrücke. Diskussion der Resultate.

Anläßlich einer Untersuchung über das Verhalten von Kontakten in tiefen Temperaturen[1]) entstand die Frage nach dem Fließdruck der verwendeten Metalle bei den niedrigen Temperaturen. Es galt nämlich, die Berührungsfläche der bis zum Fließdruck belasteten Kontakte aus der Last zu berechnen. Wir führten einige Messungen nach der Kugeldruckmethode aus.

Die Meßanordnung ist in Fig. 1 veranschaulicht. W ist ein ungleicharmiger Waagebalken, der von dem Gestell G getragen wird. A ist eine Arretiervorrichtung. Bei E_1 trägt der Balken eine Schale für Gewichte, bei E_2 einen Neusilberdraht. An letzterem hängt unten eine kleine Schale, in deren Mitte, durch eine Vertiefung dort fixiert, eine Stahlkugel K von 2,5 mm Durchmesser, wie sie in Kugellagern verwendet wird, ruht.

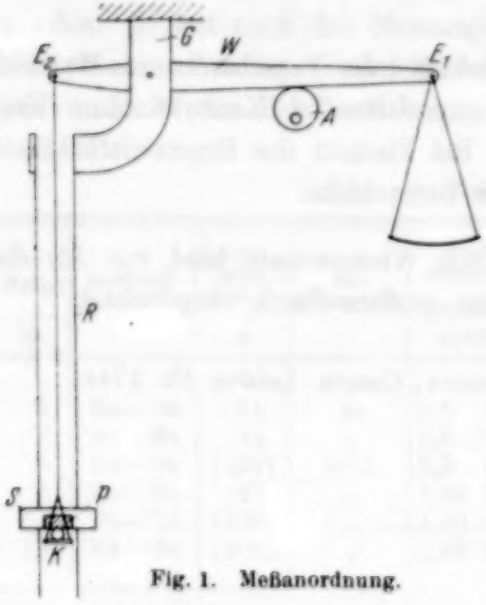


Fig. 1. Meßanordnung.

R ist ein an G befestigtes 30 cm langes Neusilberrohr. Durch zwei Öffnungen in dessen Wandung kann der Schlitten S ein wenig oberhalb von K eingeschoben werden. Der Schlitten trägt auf seiner unteren Seite das Probestück p. Wenn man die belastete Waage entarretiert, so wird K gehoben und gegen das Probestück p gedrückt. Wählt man die Last P groß genug, so wird praktisch

[1]) R. Holm u. W. Meissner, ZS. f. Phys. **74**, 715, 1932.

in der ganzen Berührungsfläche zwischen K und p (eine Kreisfläche mit dem Radius a) der Fließdruck f erreicht, und annähernd gilt:

$$P = f \pi a^2. \tag{1}$$

Die Fläche πa^2 ist nachträglich als bleibender Eindruck mikroskopisch ausmeßbar. Auf Grund der Bestimmung von P und a berechnet man f.

Für die Untersuchungen in tiefen Temperaturen wurde das Rohr R nebst Probestück und Kugel entweder in flüssigen Stickstoff oder in flüssigen Wasserstoff getaucht. R war aus Neusilber hergestellt, um die Wärmezufuhr zur Kühlflüssigkeit klein zu halten.

Zwei Meßreihen wurden ausgeführt:

Meßreihe I mit nicht genau definierten Probestücken.

Meßreihe II mit Probestücken aus dem für die betreffenden Kontakte verwendeten sehr reinen Material.

Die Probestücke wurden in ihrer Fassung getempert.

Bei allen Messungen war die Zeit, während welcher der Kugeldruck wirkte, 1 Minute.

Die Meßresultate sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1.

Metall	Meßreihe	Temp. abs. 293° p kg	293° $2a$ mm	77° p kg	77° $2a$ mm	20° p kg	20° $2a$ mm	Tiefe t mm	Temp. abs. 293° f in 10^3 kg/cm²	77°	20°
Au, Polykrist.	I	5	0,55	15	0,83				2,1	2,8	
	I	2,5	0,38	5	0,50				2,2	2,6	
Au, Polykrist.	II	2,5	0,50	5	0,57	10	0,69*	0,04	1,3	1,96	2,7
Au, Einkrist.	II	2,5	0,44	5	0,57	10	0,69*		1,64	1,96	2,7
Pt	II	5	0,464	7,5	0,29	25	0,345		3,0	11,4	26,7
Ag	I	2,5	0,75			25	(0,40)		0,57		(20)
	I	1	0,474						0,57		
Pb	I	1	0,572	6	0,96	5	(0,815)		0,39	0,83	(0,96)
	I			2,5	0,582					0,94	
Pb	II	1	0,67	2,5	0,72	10	(0,85)*	0,085	0,28	0,62	(1,76)
Sn	I	1	0,38	20	0,736	25	(0,54)*		0,89	4,7	(10,9)
	II	1	0,53	2,5	0,374	10	0,48*	0,03	0,45	2,3	5,5
Cu	II	2,5	0,40			5	0,40		2,0		4,0
	II					10	0,56*				4,1

Die eingetragenen Werte $2a$ sind Mittelwerte von Ausmessungen des Eindruckes in mindestens zwei zueinander senkrechten Richtungen. Die einzelnen Messungen streuen meistens nur um 1%, in Ausnahmefällen bis zu 5% um das Mittel. Unsichere Messungen sind in Klammern gesetzt.

Die gemessenen Eindrücke hatten im allgemeinen ziemlich scharfe Ränder, so wie man sie von Härtemessungen nach der Kugeldruckmethode kennt. Aber Ausnahmen hiervon bildeten die durch Sterne bezeichneten Messungen bei 20° abs. Bei ihnen waren die Ränder sanft abgerundet (Fig. 2) und die Mitte des kugelkalottförmigen Eindrucks A war tiefer versenkt, als seiner Größe entsprechend. Die betreffende mikroskopisch bestimmte Tiefe t ist in der Tabelle in drei Fällen angegeben. Bei den Einkristallen war außerdem der Eindruck nicht kreisrund, sondern er besaß vier deutliche Ecken.

Als Beispiel für die Fälle mit abgerundetem Rand betrachten wir die Messung II am Blei. Die Tiefe $t = 0{,}085$ mm würde bei dem Kugeldurchmesser von 2,5 mm einem Eindruckdurchmesser von $2\sqrt{2{,}5 \cdot 0{,}085} = 0{,}92$ mm

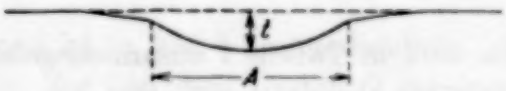


Fig. 2. Eindrücke bei 20° abs.

entsprechen. Bis zur stärksten Krümmung des Randes ist der Durchmesser A (siehe Fig. 2) aber nur gleich 0,85 mm gemessen worden. Von dieser Stelle aus findet dann ein ganz allmählicher Übergang zur unveränderten ebenen Oberfläche des Metallstückes statt. Der größte Durchmesser, bis zu dem eine Deformation stattgefunden hat, läßt sich im Mikroskop nicht mit Sicherheit feststellen. Natürlich muß er entsprechend Fig. 2 erheblich größer als der Durchmesser 0,92 mm der Kugelkalotte sein. Für den vorliegenden Fall kommt es aber nur auf die wirkliche Berührungsfläche, die den Kontakt bildet, an; deren Durchmesser muß entsprechend Fig. 2 sogar kleiner als 0,85 mm sein.

Diskussion der Meßresultate. Zwei Tatsachen fallen in der Tabelle 1 sofort auf:

1. Der Fließdruck wächst mit sinkender Temperatur stark an, am stärksten bei Silber, verhältnismäßig wenig bei Gold.

2. Die Verfestigung bei Bearbeitung macht sehr viel aus. Darum ergibt die Meßreihe II am ausreichend getemperten Gold für die Zimmertemperatur auffallend kleine f-Werte.

Die verwischten Ränder der bei den tiefsten Temperaturen erhaltenen Eindrücke verdienen eine besondere Beachtung. Sie machen den Eindruck, als ob eine Oberflächenschicht des Metalles zäher als das tiefer liegende Material ist, oder es während des Versuches wurde. Eine kleine Holunderkugel würde, auf der Caseinhaut von gekochter Milch ruhend, einen ähnlichen Eindruck geben. Wie aus dem eben behandelten Beispiel, Messung II an Pb, hervorgeht, reicht der bei 20° abs. gemessene Durchmesser A über denjenigen Teil der Vertiefung hinaus, der sich anscheinend nach der Kugeloberfläche verformt hat, d. h. der betreffende Durchmesser A ist größer als derjenige der Berührungsfläche. Es ist nicht ausgeschlossen, daß er bis zu 30 oder 40% größer war, die Berührungsfläche also bis zu zweimal kleiner war, als für die Tabelle berechnet wurde.

Wir veröffentlichen die obigen Messungen nicht zusammen mit den Kontaktuntersuchungen, für die sie zunächst ausgeführt wurden, sondern in einer besonderen Mitteilung, um sie den Interessenten zugänglicher zu machen. Wir haben aber nicht die Absicht, sie gegenwärtig weiter zu führen, unterlassen daher naheliegende Erweiterungen und versuchen auch nicht unsere Befunde zu erklären. Denn die einfache Versuchsmethode, die verwendet wurde, weil sie gerade die Größen lieferte, die für die Kontaktwiderstandsmessungen gebraucht wurden, ist zum Studium der physikalischen Grunderscheinung, d. h. des Fließens, nicht besonders geeignet; hierfür sind Methoden, wie sie von Polanyi und Schmid verwendet wurden, besser[1]).

[1]) Vgl. z. B. W. Meissner, M. Polanyi u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **66**, 477, 1930.

Über die weitreichenden α-Strahlen von ThC'.

Von **Johannes Port** in Tübingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1932.)

Es werden Reichweite und Intensität der α-Strahlen von ThC' mit dem Multiplikationszähler bestimmt. Eine Genauigkeit von 2% wurde erzielt. Bezüglich der Ergebnisse wird auf die Tabelle 1 verwiesen.

Von den bisherigen Untersuchungen über die weitreichenden α-Strahlen von ThC' sind die Arbeiten von Meitner und Freitag[1]), sowie Nimmo und Feather[2]), die mit der Wilsonkammer gemacht wurden, wegen des dadurch bedingten geringen statistischen Materials noch mit einiger Unsicherheit behaftet. Bei Nimmo und Feather z. B. sind von den 550 aufgenommenen weitreichenden Bahnen nur 89 von einer Reichweite von 9,8 cm. Philipp[3]) hat mit der Szintillationsmethode diese Strahlen untersucht, findet aber noch relativ viele Teilchen mit einer Reichweite größer als 12 cm, die wohl auf H-Teilchen zurückzuführen sind. Da die weitreichenden α-Teilchen uns über das Innere des Atomkerns Aufschluß geben, schien es wichtig zu sein, sie mit großem statistischem Material und einer objektiven, automatischen Zählmethode, die nur α-Teilchen zählt, zu untersuchen, um Reichweite und Intensitätsverhältnis der beiden bekannten Gruppen genau festzulegen und eventuell vorhandene schwache Gruppen noch nachweisen zu können. Kurz vor Fertigstellung dieser Arbeit erschien über denselben Gegenstand eine eingehende Untersuchung von Rutherford, Wynn-Williams und Lewis[4]), in der eine sehr sinnreiche Differentialmethode angewandt wurde, die neben starken Gruppen noch ganz schwache nachzuweisen gestattet. Ihre Ergebnisse stimmen mit meinen gut überein; nur bezüglich des Intensitätsverhältnisses der beiden weitreichenden Gruppen bestehen Unterschiede.

Die α-Teilchen wurden mit dem Multiplikationszähler[5]), dessen Spitze mit dem Faden eines Elektrometers nach Lutz-Edelmann verbunden war, gezählt. Die Ausschläge des Elektrometers wurden photographisch registriert. Diese zeitraubende und etwas umständliche Methode wurde

[1]) L. Meitner u. K. Freitag, ZS. f. Phys. **37**, 481, 1926.
[2]) R. R. Nimmo u. N. Feather, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 668, 1929.
[3]) K. Philipp, ZS. f. Phys. **37**, 518, 1926.
[4]) E. Rutherford, C. E. Wynn-Williams u. W. B. Lewis, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 351, 1931.
[5]) H. Geiger u. O. Klemperer, ZS. f. Phys. **49**, 753, 1928; K. Hild, Dissertation Kiel 1930.

statt einer automatischen Registrierung mit Verstärker und Zählwerk angewandt, um Störteilchen, die durch äußere elektrische Einflüsse auf den Verstärker oder die Zählerspannung hervorgerufen werden, zu vermeiden bzw. als solche zu erkennen. Der Zähler hatte einen natürlichen Effekt von 0,03 Teilchen pro Minute. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Der Zähler Z hat 4 cm Durchmesser und 6 cm Länge und ist mit einer Eintrittsöffnung für die Strahlen von 0,4 cm Durchmesser versehen. Als Spitze wurde ein Platinkügelchen verwendet. Es erwies sich als nötig, zwischen Spitze und Zählergehäuse einen Erdungsring einzuschalten, um ein Überkriechen von Ladungen zu verhüten. Zwischen Präparat und Zähler war eine Kammer DR eingeschaltet, in der der Druck variiert werden konnte. Diese Kammer hatte eine Länge von 4,5 cm und an beiden Enden eine Öffnung von 4 mm Durchmesser, die durch Glimmerfolien verschlossen war. Das Präparat befand sich in einem Raum PR, der beim Versuch stets evakuiert war. Durch diese Anordnung wurde vermieden, daß eine störende radioaktive Verunreinigung der Apparatur auftrat. Es war dadurch auch nicht nötig, den Abstand Präparat—Zähler für jede Messung genau einzustellen. Das Präparat konnte mittels eines Schliffes leicht ausgewechselt werden. Als Strahlenquelle diente ThB + C im Gleichgewicht. Sie wurde als aktiver Niederschlag auf einer polierten Messingscheibe gewonnen. Die Glimmerfolien waren ausgesucht homogen und hatten zusammen ein Luftäquivalent von 7,98 cm. Es konnte so durch Variation des Druckes in der Kammer DR der ganze Reichweitenbereich von 8 bis 12,5 cm durchgemessen werden, ohne an den geometrischen Bedingungen irgend etwas ändern zu müssen. Die Reichweiten wurden bezogen auf die normale Reichweite von ThC′ von 8,62 cm. Eingehende Versuche wurden ausgeführt, um etwa vorhandene neue schwache Gruppen oder Feinstrukturen der bekannten Gruppen nachweisen zu können. Es wurden im ganzen mehr als 100000 Teilchen registriert und ausgezählt.

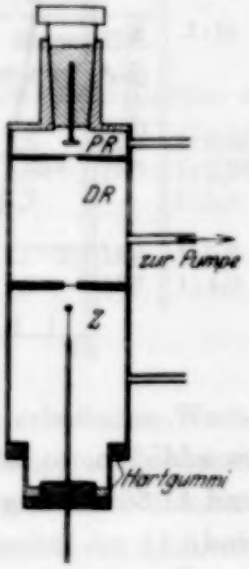


Fig. 1.

Die Ergebnisse sind in Fig. 2 dargestellt. Die eingetragenen Meßpunkte repräsentieren 50000 an verschiedenen Tagen photographisch registrierte Teilchen. Die Kurve für die normale Reichweite von 8,62 cm wurde gemessen, nachdem das Präparat entsprechend abgefallen war. Die beiden größeren Reichweiten (bezogen auf 15° C und 760 mm Hg Druck) ergeben

sich hieraus zu 9,79 und 11,62 cm in Übereinstimmung mit Rutherford, Wynn-Williams und Lewis, die sie zu 9,781 und 11,662 cm angeben. Philipp findet 9,4 und 11,3 cm. Betrachtet man seine Fig. 2, so sieht man, daß der Anstieg der normalen Teilchen für das starke Präparat bei 8,6 cm liegt. Fig. 2 dieser Arbeit zeigt jedoch, daß dieser Anstieg einer Reichweite von 8,97 cm entspricht, wenn man aus der gesamten Abfallkurve auf 8,62 cm extrapoliert. Es sind demnach zu seinen Werten 0,35 cm

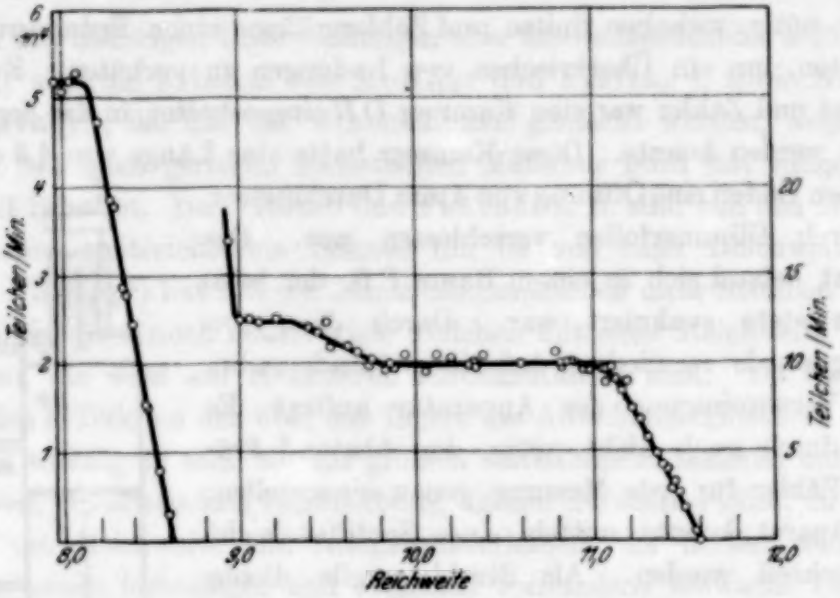


Fig. 2.

zu addieren, so daß die auf diese Weise korrigierten Reichweiten mit 9,75 und 11,65 cm in guter Übereinstimmung mit den neueren Untersuchungen sind.

Für die Messung des Intensitätsverhältnisses wurde jeder Meßpunkt bei drei verschiedenen Zählerspannungen unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt und nur dann verwendet, wenn alle drei Werte innerhalb des wahrscheinlichen statistischen Fehlers übereinstimmten. Dieses Verfahren wurde durchgeführt, um sicher zu sein, daß die Messung innerhalb des Zählbereichs ausgeführt wurde. Die Übereinstimmung der drei Werte war stets vorhanden, ja es gab oft die höhere Spannung einen kleineren Wert als die niedere. Aus 10000 auf diese Weise registrierten Teilchen ergab sich, daß sich die Zahl der Teilchen mit einer Reichweite von 9,8 cm zu der von 11,6 cm wie 1 : 4,0 verhält. Um nun noch das Verhältnis der weitreichenden α-Teilchen zu den normalen zu bestimmen, wurde folgendermaßen verfahren: Es wurde zunächst mit einem frischen Präparat die Zahl der α-Teilchen von 11,6 cm Reichweite bestimmt und dann an der

Apparatur nichts verändert, bis das Präparat nach 4 Tagen so weit abgeklungen war, daß die Zahl der normalen α-Teilchen von der gleichen Größenordnung war wie vorher die der weitreichenden. Aus der dann bestimmten Teilchenzahl, der Halbwertszeit von 10,6 Stunden und der genauen Abklingdauer wurde nun das Verhältnis berechnet. Aus 10000 auf die gleiche Weise wie vorher registrierten Teilchen wurde gefunden, daß auf 10^6 normale α-Teilchen 193 mit einer Reichweite von 11,6 cm und aus dem vorher bestimmten Verhältnis 48,5 mit 9,8 cm kommen. Aus der Zahl der registrierten Teilchen ergibt sich eine Genauigkeit des Ergebnisses von etwa 2%.

Tabelle 1.

	Methode	10^6 normale α-Teilchen				I : II
		Gruppe I		Gruppe II		
		Reichw.	Zahl	Reichw.	Zahl	
Meitner und Freitag	Wilsonkammer	9,5	70	11,5	200	1:2,85
Philipp	Szintillationen	9,75*	65	11,65*	180	1:2,78
Nimmo und Feather	Wilsonkammer	9,8	—	11,7	—	1:5,1
Rutherford, Wynn-Williams und Lewis	Differentialmethode	9,781	33,6	11,662	189	1:5,6
Port	Multiplikationszähler	9,79	48,5	11,62	193	1:4,0

* Nach dieser Arbeit korrigierte Werte.

In Tabelle 1 sind die von den verschiedenen Autoren erhaltenen Werte zusammengestellt. Man ersieht daraus, daß trotz der völlig verschiedenen Meßmethoden alle Ergebnisse in bezug auf die Reichweite aufs beste übereinstimmen. Ebenso besteht gute Übereinstimmung der Intensität der 11,6 cm-Gruppe, nur bei dem Intensitätsverhältnis der beiden weitreichenden Gruppen ist sie nicht so befriedigend.

Herrn Prof. Geiger möchte ich für sein Interesse an dieser Arbeit herzlichst danken. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Überlassung einiger Apparate.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem, Physikalisch-radioaktive Abteilung.)

Über die obere Grenze des kontinuierlichen β-Strahlspektrums von RaE.

Von **K. C. Wang** in Berlin-Dahlem.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1932.)

Mit einem Geiger-Müllerschen Zählrohr wird eine Absorptionskurve der β-Strahlung von RaE in Cu aufgenommen. Die obere Grenze der Strahlung wird bei einem $H\varrho$-Wert von 5300 gefunden. Die Zahl der β-Teilchen, deren Energie größer als $H\varrho = 5000$ gefunden wurde, beträgt höchstens 0,1% der Gesamtzahl.

Die obere Grenze des kontinuierlichen β-Strahlspektrums bei RaE ist aus Messungen verschiedener Art zu rund $1 \cdot 10^6$ Volt ($H\varrho = 5000$) bestimmt worden. Neuerdings hat jedoch Terroux[1]) aus magnetischen Ablenkungen der in einer Wilsonkammer erregten β-Strahlbahnen geschlossen, daß diese Grenze bei $H\varrho = 12000$ liegt, wobei die Zahl der Strahlen, deren $H\varrho$-Werte größer als 5000 sind, ungefähr 4% der gesamten Zahl sein sollen. Da die genaue Kenntnis der Energieverteilung des kontinuierlichen β-Spektrums wichtig ist, wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, die obere Energiegrenze für RaE aus Absorptionsmessungen mit Hilfe des Geiger-Müllerschen Zählrohrs zu erhalten.

Die Versuchsanordnung wird durch Fig. 1 dargestellt. Das auf ein Nickelblech niedergeschlagene RaE-Präparat P war in einem Eisenpanzer von 7 cm Wandstärke derart allseitig eingebaut, daß nur ein zylindrischer Spalt von 7,5 cm Länge und 0,9 cm Durchmesser den Austritt der β-Strahlen gestattete. Man hat also praktisch ein Parallelstrahlenbündel und die Strahlen treffen senkrecht auf die in A eingeschalteten Kupferabsorptionsfolien. 7,5 cm vor dem Spalt (also 15 cm vor dem Präparat P) lag das Zählrohr Z. Dieses aus Messing hergestellte Rohr war 3 cm lang, hatte 0,8 cm inneren Durchmesser und eine Wandstärke von 0,5 mm. Um den Eintritt der β-Strahlen zu ermöglichen, war es mit einem 1,5 mm breiten und 12 mm langen Schlitz, den eine 0,01 mm dicke Aluminiumfolie luftdicht bedeckte, versehen. Die Stromstöße des Zählrohrs wurden dann in üblicher Weise durch einen 4 Röhren-Verstärker verstärkt und von einem Zählwerk registriert.

[1]) F. R. Terroux, Proc. Roy. Soc. London (A) **131**, 90, 1931.

Wegen seiner einfachen Konstruktion und der Eigenschaft, jedes Teilchen, das durch das Aluminiumfenster in den Zählraum eindringt, unabhängig von seiner Geschwindigkeit anzuzeigen, erwies sich ein solches Zählrohr als besonders geeignetes Meßinstrument für unseren Zweck, da es die direkte Zahl von β-Strahlen gibt, die eine bestimmte Absorberdicke noch zu durchdringen vermögen. Bei zu hohen Stoßzahlen pro Minute hatten die hier benutzten Zählrohre allerdings eine recht kurze Lebensdauer und arbeiteten nicht immer einwandfrei. Da Ra E mit einer Halbwertszeit von etwa 5 Tagen zerfällt, konnte aber durch geeignete Kombination der jeweiligen Präparatstärke und untersuchten Absorberdicke immer erreicht werden, daß die Stoßzahl höchstens 70 in der Minute betrug. Unter diesen Bedingungen konnte sehr sauber und exakt gezählt und der ganze Versuch mit einem einzigen Zählrohr durchgeführt werden.

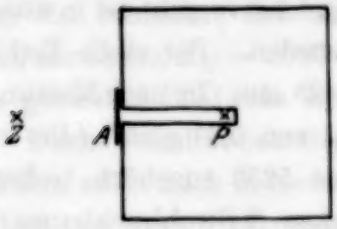


Fig. 1.

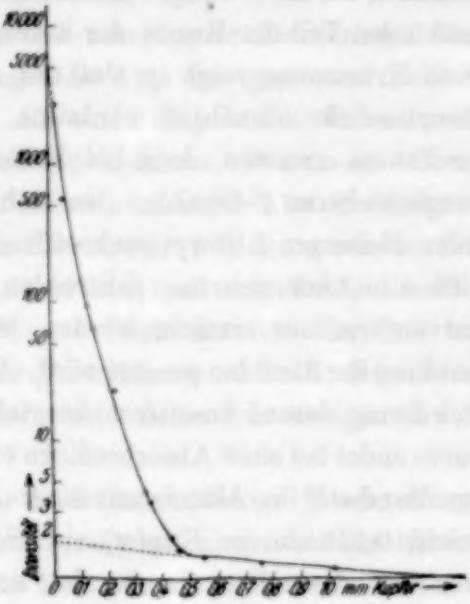


Fig. 2.

Die Aufnahme der Absorptionskurve erfolgte nun in der Weise, daß immer abwechselnd eine Stunde lang der β-Strahleneffekt bei einer bestimmten Absorberdicke und der Nulleffekt des Zählers gemessen wurden. Letzterer ergab sich — nach Abschirmung der vom Präparat herrührenden Strahlen durch einen den Spalt gerade ausfüllenden Eisenstab — zu 7,5 Entladungen pro Minute. Die durchdringenden γ-Strahlen des nachgebildeten Poloniums konnten bei diesen Versuchen wegen ihrer äußerst geringen Intensität unberücksichtigt bleiben.

Die Meßergebnisse werden durch die in Fig. 2 gezeigte Kurve veranschaulicht. Als Ordinaten sind die Zahlen der β-Strahlen (Stromstöße pro Minute) in logarithmischem Maßstab gegen die Dicken der Kupferfolien als Abszissen aufgetragen, d. h. die Ordinaten geben an, wieviel β-Teilchen (bzw. γ-Quanten) durch die auf der Abszisse angegebene Kupfer-

dicke dringen können. Man sieht, daß die Kurve im wesentlichen durch die Wirkung zweier Strahlungskomponenten zustande gekommen ist. Der flache Teil, der sich durch eine gerade Linie darstellen läßt, rührt sicher nur von den γ-Strahlen des RaE und der charakteristischen K-Strahlung des Po her. Für diese harte Komponente erhält man eine Halbwertsdicke von 1,7 mm Kupfer oder einen Absorptionskoeffizienten von 4,06 cm^{-1}. Dieser Wert steht mit den Ergebnissen von S. Bramson[1]) in guter Übereinstimmung, wenn man berücksichtigt, daß die an sich schon intensiveren Polonium-K-Strahlen wegen ihrer größeren Absorbierbarkeit mit größerer Ausbeute als die RaE-γ-Strahlen gemessen werden. Betrachten wir nun den steilen Teil der Kurve, der konvex gegen den Nullpunkt gekrümmt ist. Diese Krümmung zeigt an, daß der Absorptionskoeffizient mit wachsender Absorberdicke allmählich abnimmt. Für RaE ist ein solcher Verlauf in der Tat zu erwarten, denn bei dickeren Absorberschichten können nur die energiereicheren β-Strahlen den Zähler erreichen, und diese haben sicher einen kleineren Absorptionskoeffizienten als die Mischung von energiereichen und energiearmen β-Strahlen. Trotzdem kann diese zu erwartende Kurvenform nur erreicht werden, wenn für eine genügend scharfe Ausblendung der Strahlen gesorgt wird. Wie aus Fig. 1 hervorgeht, ist in unserer Anordnung darauf besondere Sorgfalt gelegt worden. Der steile Teil der Kurve endet bei einer Absorberdicke von etwa 0,525 mm. Da nach Messungen von Varder[2]) in Aluminium einer Reichweite von 0,47 g/cm^2 (dies entspricht 0,525 mm in Kupfer) ein $H\varrho$-Wert von 5250 zugehört, bedeutet dies, daß die obere Grenze des kontinuierlichen β-Strahlspektrums bei $H\varrho$-Werten von 5250 liegt. Dabei ist angenommen, daß die Reichweite proportional mit der Dichte abnimmt. Die Extrapolation der Kurve bis zur Absorberdicke Null — wegen der 15 cm langen Luftstrecke und der Verschlußfolie des Zählrohrs konnte die Messung nicht bis zur Nulldicke ausgeführt werden — ergibt die Intensität in diesem Anfangspunkt zu mindestens 5000. Dieser Wert ist sicher zu niedrig, weil die eingeschaltete Luftstrecke langsamere Strahlen sehr erheblich durch Streuung ausschaltet und daher den Verlauf der Kurve im Anfangsteil zu flach erscheinen läßt, die Extrapolation auf die Dicke Null daher zu klein ausfällt. An dieser Zahl muß natürlich noch eine Korrektion wegen der Reflexion der β-Strahlen an dem Präparatträger angebracht werden. Nach Schonland[3]) werden

[1]) S. Bramson, ZS. f. Phys. **66**, 721, 1930.
[2]) R. W. Varder, Phil. Mag. **29**, 726, 1915.
[3]) B. F. J. Schonland, Proc. Roy. Soc. London (A) **104**, 235, 1923; **108**, 187, 1925.

am Nickel nicht mehr als 30% der gesamten β-Strahlen reflektiert mit Geschwindigkeiten von Null bis zur jeweiligen maximalen Geschwindigkeit. Da aber die Zählerfolie und die Luftstrecke von 15 cm Länge, wie schon erwähnt, langsamere Strahlen abblendet, so ist die Korrektur von 30% sicher zu groß. Wird diese Korrektur für die Zahl bei der Absorberdicke Null in Rechnung gestellt, so erhält man als Intensität bei dieser Dicke mindestens 3500 β-Strahlen. Die Intensität der β-Strahlen an der Stelle 0,45 mm Kupfer, zu der sicher auch noch Teilchen mit einer kleineren Energie als $H\varrho = 5000$ beitragen, beträgt nur 0,3. Aus diesen zwei Werten der Intensität in den Punkten 0 und 0,45 mm kann man schließen, daß von 12000 β-Teilchen des RaE maximal eines eine Dicke von 0,45 mm Kupfer durchdringen kann.

Nach Terroux sollten aber ungefähr 4% der gesamten Zahl der β-Strahlen größere Energie besitzen, als einem $H\varrho$ von 5000 entspricht. Nimmt man nun an, daß diese schnellen β-Teilchen *alle* nur eine Energie von $H\varrho = 5000$ hätten, so sollte von ihnen nach einer Absorberdicke von 0,45 mm Kupfer rund 10% (d. i. nach Terroux 0,4% der gesamten Zahl) unabsorbiert geblieben sein[1]). Dies führt aber auf eine Zahl, die 48 mal größer ist als der oben angegebene Wert. Nach unserem Ergebnis kann man also schließen, daß der Anteil der β-Strahlen vom RaE, die schneller sind, als einem $H\varrho = 5000$ entsprechen würde, sicher nur weniger als 0,1% der gesamten Zahl sein kann.

Dieses Resultat bestätigt nicht nur die früheren älteren Untersuchungen, sondern steht auch in bester Übereinstimmung mit einer eben erschienenen Arbeit von F. C. Champion[2]), der die Terrouxschen Versuche direkt mit der Wilsonmethode nachgeprüft und eine scharfe Energiegrenze entsprechend $H\varrho = 5500$ gefunden hat. Daß unsere Grenze bei rund 5300 liegt, also bei etwas kleinerem Wert, rührt wahrscheinlich daher, daß die angewandte Umrechnung der Reichweiten pro g/cm² in Cu aus den pro g/cm² in Al gemessenen etwas zu kleine Werte liefert.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und ihr stetes Interesse ist Verfasser Frau Prof. L. Meitner zu großem Dank verpflichtet. Desgleichen hat er Herrn Dr. H. Kösters vielmals für mannigfache Ratschläge und Hilfe zu danken.

[1]) E. Madgwick. Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 970, 1927.
[2]) F. C. Champion, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 672, 1932.

Widerstandsänderung und Magnetisierung am Curiepunkt.

Von **Erno Englert** in München.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Januar 1932.)

Widerstandsabnahme und Magnetisierung werden am Curiepunkt von Nickel gemessen. Es gilt der Beziehung $-\Delta R = B(t)(J^2 - J_0^2)$; oberhalb des Curiepunktes ist $J_0 = 0$; zugleich ist $B(t)$ eine lineare Funktion der Temperatur in dem gemessenen Temperaturintervall. Ein naher Zusammenhang besteht zwischen der Widerstandsabnahme am Curiepunkt und der Verkleinerung des Widerstandes durch spontane Magnetisierung bei niederer Temperatur.

Gerlach und Schneiderhan[1]) haben gezeigt, daß Nickel in der Nähe des Curiepunktes durch Magnetisierung eine Widerstandsabnahme erfährt und daß diese bis etwa 10^0 oberhalb des Curiepunktes im Bereich von 0 bis 500 Gauß eine lineare Funktion des Feldes ist. Nach der Hypothese[2]), welche den anomalen Widerstandstemperaturkoeffizienten des Nickels mit dem Verlust der spontanen Magnetisierungsenergie (bzw. der spezifischen Wärme) in Zusammenhang bringt, sollte die Widerstandsabnahme oberhalb des Curiepunktes (C. P.) proportional sein dem Quadrat der wahren Magnetisierung, also der wahren Magnetisierungsenergie:

$$-\Delta R = B \cdot J^2.$$

Nun ist bekanntlich in dem Temperaturbereich unmittelbar oberhalb des C. P. in gewissen Feldbereichen $J \sim \sqrt[n]{H}$; wäre also $n = 2$, so würde

$$-\Delta R = B \cdot H.$$

Dies wurde von Gerlach und Schneiderhan gefunden; von etwa 10^0 oberhalb des C. P. an ist aber in dem Feldbereich bis etwa 500 Gauß die Suszeptibilität schon merklich unabhängig vom Feld; dann sollte die Widerstandsabnahme quadratisch mit H erfolgen, was von Potter[3]) wirklich gemessen wurde.

Da es aber zur Prüfung der Gerlachschen Hypothese auf den Zusammenhang zwischen *Magnetisierung* und *Widerstandsabnahme* ankommt, wurden die Messungen nochmals aufgenommen[4]).

---

[1]) W. Gerlach u. K. Schneiderhan, Ann. d. Phys. **6**, 772, 1930.
[2]) W. Gerlach, ebenda **59**, 847, 1930.
[3]) H. H. Potter, Nature **127**, 555, 1931 (April); Proc. Roy. Soc. London (A) **132**, 560, 1931.
[4]) Vorl. Mitt. W. Gerlach u. E. Englert, Nature **128**, 151, 1931 (Juli).

Das Prinzip der von Gerlach und Schneiderhan ausgearbeiteten Apparatur und Meßmethode[1]) wurde beibehalten: Ermittlung des Widerstandes aus Potentialabfall und Stromstärke, beide durch Kompensation gegen das Westonelement gemessen[2]). Da jedoch oberhalb des C. P. Widerstandsänderungen von der Größe 0,01% noch auf wenige Prozente genau gemessen werden mußten, wurde die Konstanthaltung der Drahttemperatur und der Außentemperatur der Apparatur so weit verbessert, daß auch während längerer Messungsreihen keine Unsicherheiten durch Änderung der Temperatur auftraten. Die gleiche Genauigkeit wie in der Temperatur*konstanz* und der Temperatur*differenz* bei verschiedenen Messungen ließ sich für die Absolutwerte der Temperatur nicht erreichen; letztere haben eine Unsicherheit von etwa $\pm 0{,}15\%$.

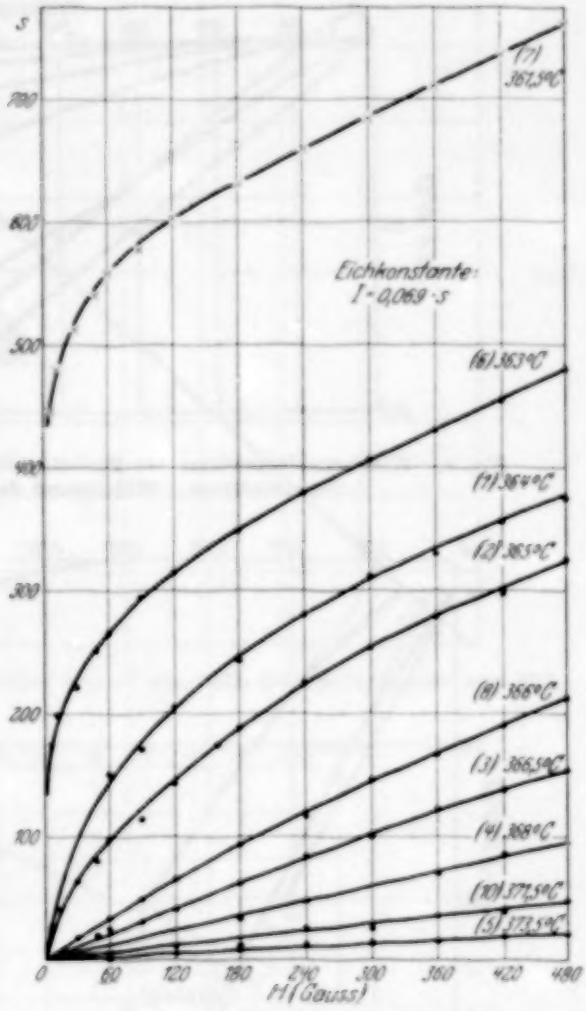


Fig. 1. Magnetisierung von Ni I.

Die Magnetisierung wurde mit einer auf eine Schamottekapillare gewickelten Induktionsspule, welche über den Nickeldraht geschoben wurde, in der üblichen Weise (Feldlinienkompensation durch eine zweite Spule, Kontrolle der Empfindlichkeit mit wechselseitiger Induktion) gemessen; die Spule hatte 1222 Windungen aus Kupferdraht von 0,3 mm Durchmesser. In dem durchmessenen Temperaturbereich war keine Hysterese der Magnetisierung und der Widerstandsänderung vorhanden, so daß die Art der Feldänderung beliebig war; jedoch bereitete die Wärmetönung

[1]) Ausführlich bei K. Schneiderhan, Ann. d. Phys. (5) **11**, 385, 1931.

[2]) Einen der vorzüglichen Wolffschen Kompensationsapparate hat uns die Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

der wahren Magnetisierung, der magnetokalorische Effekt, erhebliche Schwierigkeiten; nach jeder Ein- oder Ausschaltung des Feldes mußte längere Zeit gewartet werden, bis wieder Temperaturkonstanz erreicht war.

Es wurden zwei Drähte verwendet: 1. reinstes Nickel[1]) mit einem C. P. von etwa 359° C (Ni I), und 2. Nickel + ~ 10% Mangan mit einem C. P. 209° (Ni II)[2]).

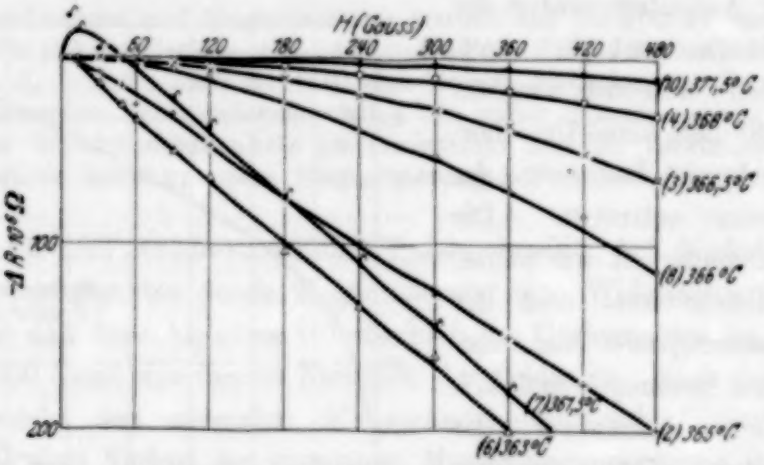


Fig. 2. Widerstandsabnahme als Funktion des Feldes von Ni I für verschiedene Temperaturen. Widerstand des Drahtes etwa 0,4 Ω.

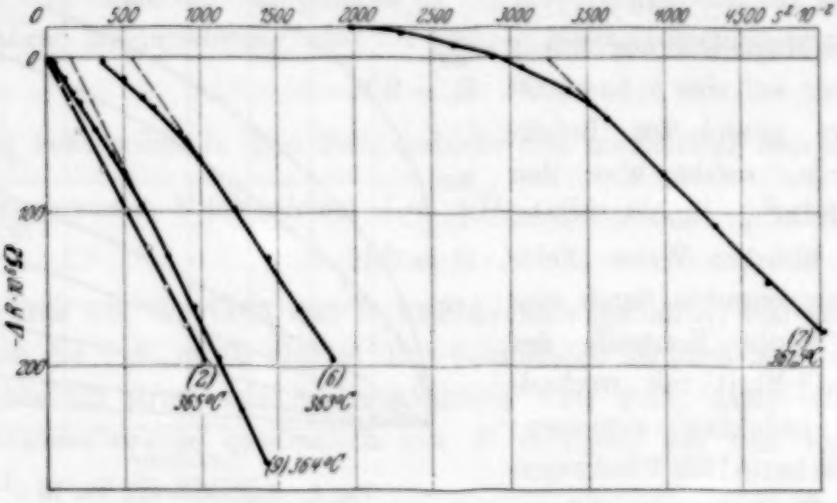


Fig. 3. Widerstandsabnahme als Funktion des Quadrates der Magnetisierung in der Nähe des Curiepunktes von Ni I.

1. Reines Nickel (Ni I). Fig. 1 zeigt die Magnetisierung von Ni I (in relativen Einheiten) als Funktion des Feldes für Temperaturen 361,5

[1]) Aus Carbonylnickel gefällt und vakuumgeschmolzen, spektralrein. Wir verdanken die Herstellung der Freundlichkeit von Herrn Dr. W. Rohn.

[2]) Nach S. Kaya u. A. Kussmann ergäbe sich aus dem beobachteten Curiepunkt ein Mangangehalt von 10,8%. (ZS. f. Phys. **72**, 293, 1931.)

bis 373,5° C; die Ordinaten s bedeuten die Galvanometerausschläge, die J proportional (s. unten) sind. Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Reihenfolge der Meßreihen.

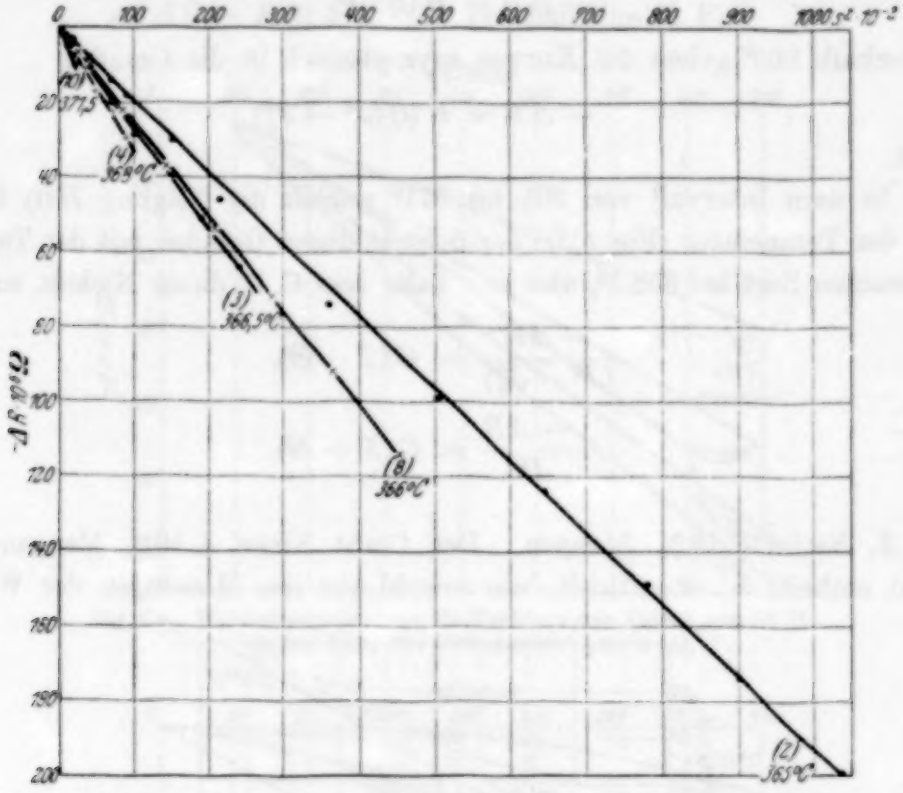


Fig. 4. Widerstandsabnahme als Funktion von J^2 oberhalb des Curiepunktes von Ni I.

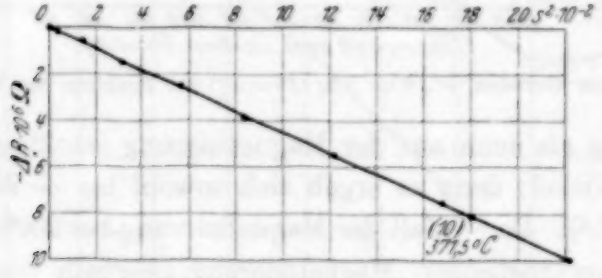


Fig. 4a. Widerstandsabnahme bei $T = 371{,}5^0$.

Fig. 2 bringt die Widerstandsabnahme in Abhängigkeit vom Felde (Ni I); bei 361,5° erfolgt bei kleinen Feldern noch eine Widerstandszunahme; ab 366° erkennt man deutlich die parabolische Krümmung der Kurven.

In Fig. 3 ist (durch Beziehung von Fig. 2 auf Fig. 1) die Widerstandsabnahme in der Nähe und in Fig. 4 oberhalb des C. P. gegen J^2 aufgetragen; Fig. 4a zeigt die Messung bei 371,5° C in größerem Maßstab als Beispiel

zur Beurteilung der Genauigkeit. Die gesamte Widerstandsänderung ist hier $-\Delta R = 10 \cdot 10^{-6}\,\Omega$, oder 0,002%.

Ab 365° gilt in Strenge

$$-\Delta R = B(t) \cdot J^2.$$

Unterhalb 365° gehen die Kurven asymptotisch in die Geraden

$$-\Delta R = B(t)\,(J^2 - J_0^2)$$

über.

In dem Intervall von 361 bis 371° wächst die Neigung $B(t)$ linear mit der Temperatur (Fig. 5)[1]; der Schnitt dieser Geraden mit der Temperaturachse liegt bei 358,5°, also *sehr* nahe dem C. P. dieses Nickels, so daß

$$\frac{-\Delta R}{(J^2 - J_0^2)} = C\,(T - \Theta),$$

bzw.

$$\frac{-\Delta R}{J^2} = C\,(T - \Theta)$$

ist.

2. Nickel + 10% Mangan. Der Draht Nickel + 10% Mangan war nicht einheitlich; er enthielt, wie sowohl aus den Messungen der Widerstandsänderung als auch aus der Magnetisierung geschlossen wurde, noch etwas reines Nickel; denn es ergab sich sowohl bei ~ 209° als auch bei 360° C ein C. P.[2]). Der Abfall der Magnetisierung bei 200° war groß gegenüber der ferromagnetischen Magnetisierung oberhalb dieser Temperatur. Durch exakte Messung der Widerstandsänderung und der Magnetisierung im ganzen Bereich war es möglich, den der Legierung mit dem C. P. ~ 209°

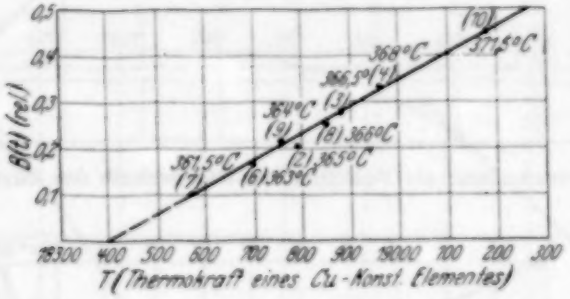


Fig. 5. Neigung der Geraden $-\Delta R = B(t)\,(J^2 - J_0^2)$ als Funktion der Temperatur von Ni I.

[1]) Abszisse ist hier die EMK des Thermoelements.

[2]) Es ist möglich, daß durch die Glühbehandlung vor der Messung aus der Oberfläche des Drahtes das Mangan verdampfte (vgl. S. Kaya und A. Kussmann, ZS. f. Phys. **72**, 295, 1931). Wir möchten auch den merkwürdigen Verlauf der Magnetisierungstemperaturkurven bei Kaya und Kussmann (l. c.) oberhalb der Curiepunkte der höherprozentigen Manganlegierungen auf uneinheitliche Zusammensetzung bzw. auf einen Gehalt an reinem Nickel zurückführen.

allein zukommenden Anteil von ΔR und J zu ermitteln. Diese korrigierten Werte erfüllen wieder die Gesetze:

$$-\Delta R = B(t)\,(J^2 - J_0^2) \quad \text{in der Nähe des C. P.,}$$
$$-\Delta R = B(t)\,J^2 \quad \text{oberhalb des C. P.}$$

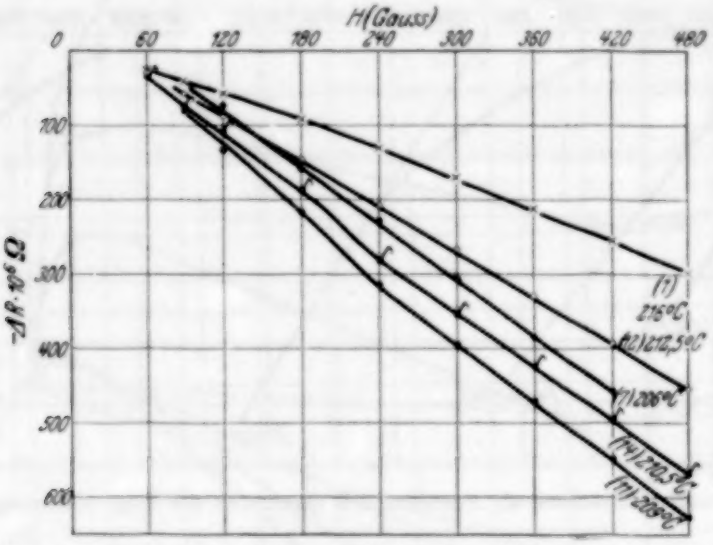


Fig. 6a. Widerstandsabnahme als Funktion des Feldes von Ni II in der Nähe des Curiepunktes (209°).

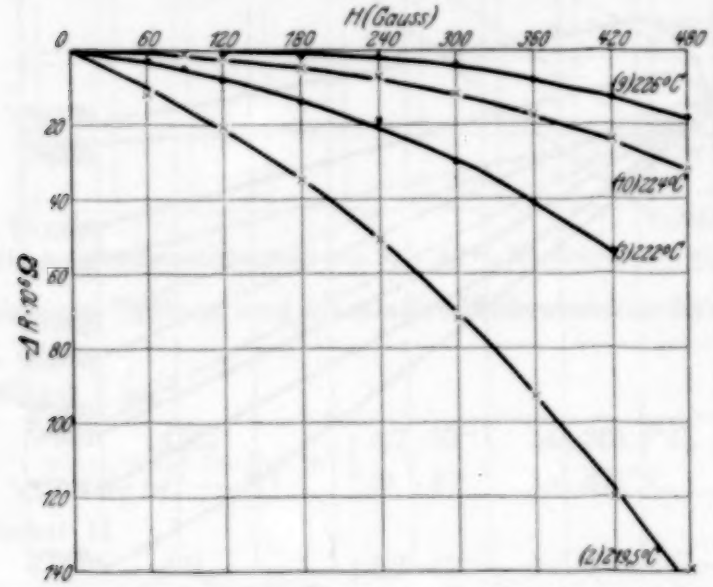


Fig. 6b. Widerstandsabnahme als Funktion des Feldes oberhalb des Curiepunktes von Ni II.

Fig. 6a und b geben die Widerstandsabnahme als Funktion von H, Fig. 7 von J^2.

Die Ergebnisse bestätigen die frühere Schlußfolgerung, daß in einem ferromagnetischen Material die Widerstandsabnahme in der Nähe des C. P.

proportional dem Quadrat der erzeugten wahren Magnetisierung, d. h. proportional der erzeugten magnetischen Energie ist.

3. Bestimmung der Konstanten. Aus den Dimensionen der zur Magnetisierungsmessung verwendeten Induktionsspulen berechnen wir den Ab-

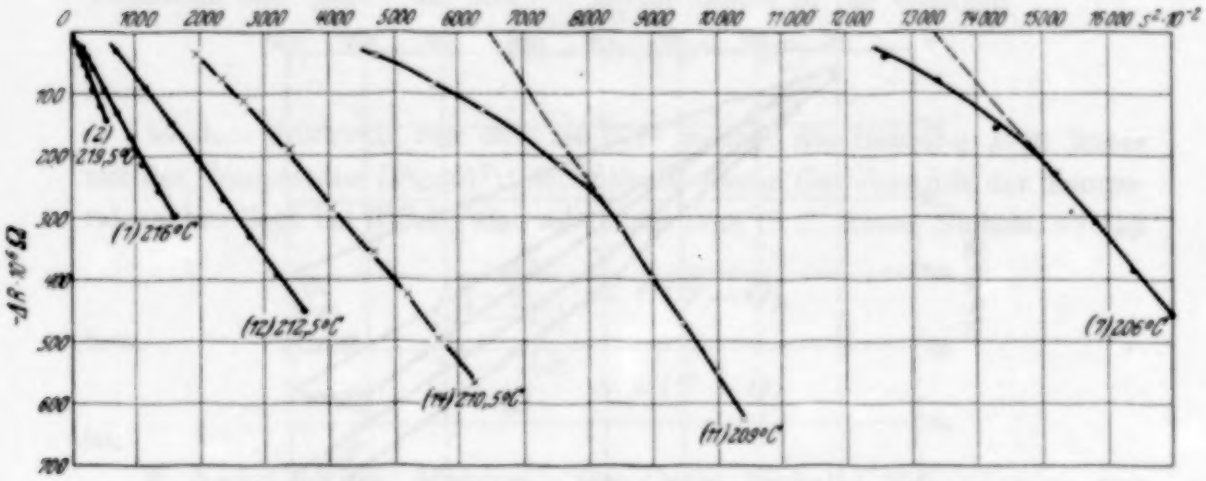


Fig. 7. Widerstandsabnahme als Funktion des Quadrates der Magnetisierung von Ni II.

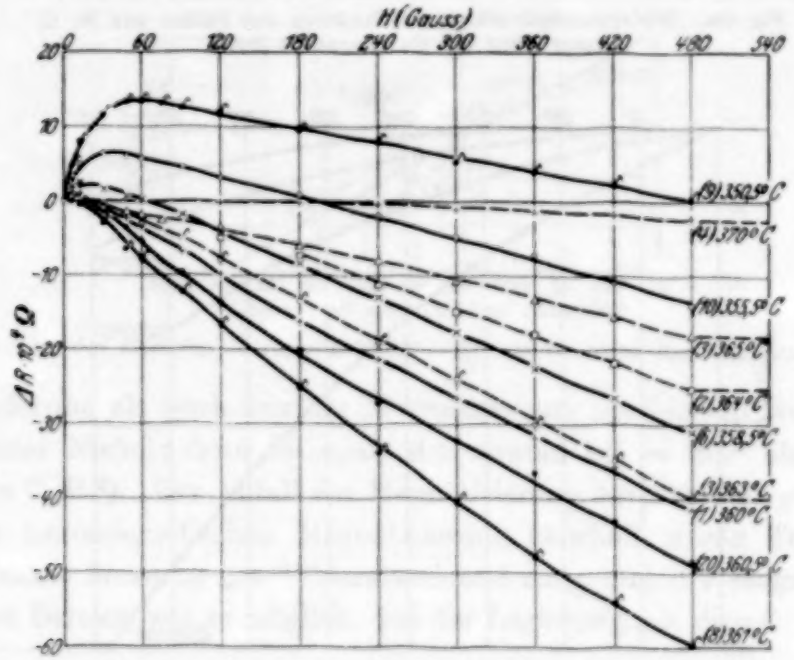


Fig. 8. Widerstandsabnahme von Mondnickel (Curiepunkt 361°).

solutwert der Proportionalitätskonstante der ($\Delta R, J^2$)-Beziehung. Diese Berechnung soll nur die Größenordnung dieses Wertes geben. Es ergab sich, daß die Magnetisierung J (in Gauß; zum Vergleich: Sättigungsmagnetisierung des reinen Nickels bei Zimmertemperatur $\sim$ 500) sich aus

den gemessenen Galvanometerausschlägen berechnet zu $J = 0{,}069\,s$ (Ni I) und $0{,}079\,s$ (Ni II). Zur Ermöglichung des Vergleichs der Messungen an

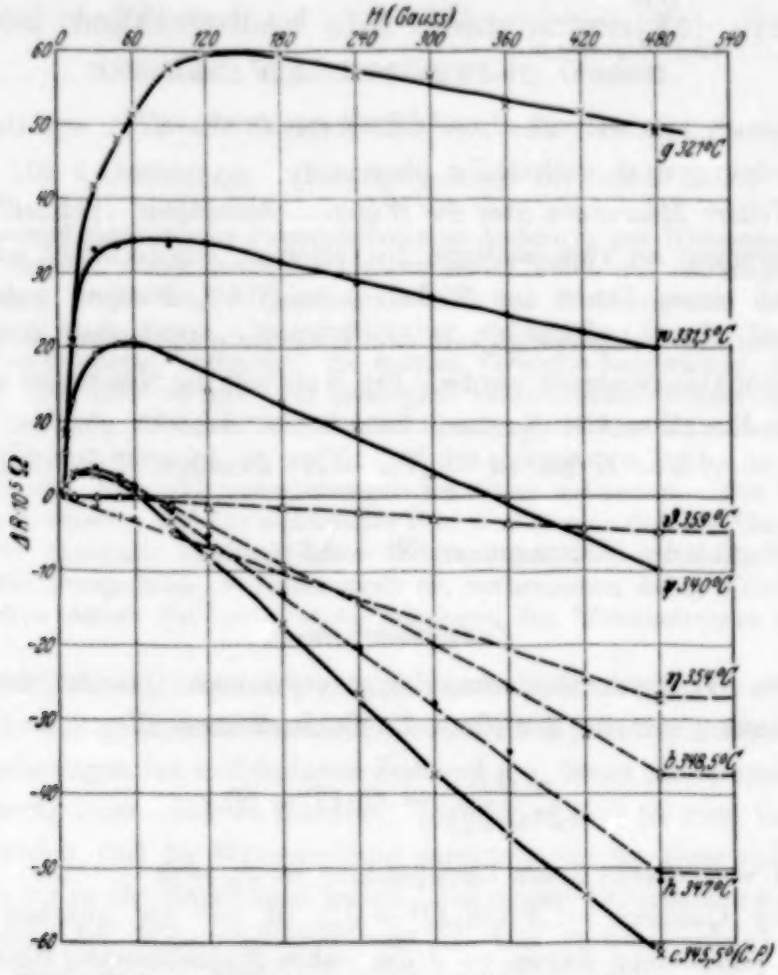


Fig. 9. Widerstandsabnahme von Ni + 0,6 % Mn (Curiepunkt 345,5°).

den verschiedenen Drähten wird die relative Widerstandsänderung $-\Delta R/R_T$ eingesetzt.

Für Nickel I ist

$$-\frac{\Delta R_T}{R_T\,(J^2 - J_0^2)} = \begin{cases} 4{,}7 \cdot 10^{-7} & \text{bei } 361{,}5^0\text{ C}, \\ 21 \cdot 10^{-7} & \text{bei } 371^0\text{ C}, \end{cases}$$

für Nickel II

$$-\frac{\Delta R_T}{R_T\,(J^2 - J_0^2)} = \begin{cases} 2{,}7 \cdot 10^{-7} & \text{bei } 210{,}5^0\text{ C}, \\ 6 \cdot 10^{-7} & \text{bei } 222^0\text{ C}. \end{cases}$$

Bei beiden Drähten haben also diese Werte dieselbe Größenordnung.

Von Gerlach und Schneiderhan wurde gezeigt, daß der normale Widerstand eines Ferromagnetikums durch die spontane Magnetisierung verkleinert wird, und zwar ist die Widerstandsverminderung $-\delta R$ pro-

portional dem Quadrat der spontanen Magnetisierung; dabei ist der Wert von

$$\left|\frac{\delta R}{R_{\text{ideal}} \cdot J^2_{\text{spontan}}}\right|_t = 18{,}3 \cdot 10^{-7} \quad \text{bei} \quad t = 160^0 \quad \text{bzw.}$$
$$= 9{,}55 \cdot 10^{-7} \quad \text{bei} \quad t = 343^0.$$

Diese Werte[1]) stimmen also mit den oberhalb des C. P. ermittelten der Größenordnung nach vollständig überein.

4. Weitere Messungen über die Widerstandsabnahme. Schließlich seien noch Messungen an zwei weiteren Nickelsorten, einem Draht aus Mondnickel und einem Draht aus Nickel + (∼) 0,6% Mangan gegeben, bei welchen nur die Feldabhängigkeit der Widerstandsänderung in der Nähe des Curiepunktes gemessen wurden. Fig. 8 enthält die Messungen an Mondnickel als Funktion von H: auch hier ergibt sich der gleiche Übergang zwischen $-\Delta R \sim H$ bis zu $-\Delta R \sim H^2$ zwischen C. P. (361° C) und 370° C.

Fig. 9 gibt die Messungen an Ni + 0,6% Mn.

Zusammenfassung.

1. Die Widerstandsänderung hängt stets vom Quadrat der wahren Magnetisierung ab. In der Nähe des Curiepunktes gilt

$$\frac{-\Delta R}{(J^2 - J_0^2)} = C \cdot (T - \Theta),$$

genügend weit oberhalb des Curiepunktes ist $J_0 = 0$.

2. Der Quotient $-\Delta R/R_t\,(J^2 - J_0^2)$ ist von der gleichen Größenordnung, unabhängig davon, ob J die wahre Magnetisierung oberhalb des Curiepunktes und $-\Delta R$ die durch sie erzeugte Widerstandsabnahme ist, oder ob J die spontane Magnetisierung unterhalb des Curiepunktes und $\Delta R = \delta R$ die an sich vorhandene Widerstandsverkleinerung unterhalb des Curiepunktes ist.

Die Arbeit, welche den ersten Teil meiner Münchener Dissertation bildet, wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Gerlach durchgeführt.

München, Physikalisches Institut der Universität, Dezember 1931.

[1]) R_{ideal} bedeutet den Widerstand, der sich aus geradliniger Extrapolation der (R, T)-Beziehung oberhalb des C. P. ergeben würde. Vgl. W. Gerlach u. K. Schneiderhan, l. c.

Über den Einfluß von magnetischen und elektrischen Feldern auf den Wärmestrom in Gasen.

Von **Hermann Senftleben** in Breslau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1932.)

Elektrische und magnetische Felder rufen eine Änderung des Wärmetransportes in Gasen hervor; dieser nimmt im elektrischen Felde zu, im magnetischen dagegen ab. Außer dieser Gegensätzlichkeit im Richtungssinn der beiden Effekte zeigt auch deren Abhängigkeit von Feldstärke, Druck, Temperatur gänzlich verschiedenes Verhalten. Es werden Versuche beschrieben, aus denen hervorgeht, daß man es mit zwei prinzipiell verschiedenen Einwirkungen der Felder zu tun hat. Während der Einfluß des Magnetfeldes als reiner Wärme*leitungs*effekt anzusehen ist, ist der Einfluß des elektrischen Feldes an das Vorhandensein von Konvektionsströmungen im Gase gebunden. Die Versuche lassen sich so deuten, daß das elektrische Feld eine Assoziation der Gasmoleküle hervorruft. Gelangen die gebildeten Mehrfachmoleküle durch Strömung an Orte höherer Temperatur, so dissoziieren sie, verbrauchen dabei Wärmeenergie und bewirken derart die beobachtete Zunahme des Wärmestromes in Gasen.

Wie in früheren Arbeiten[1]) gezeigt wurde, stellt die Untersuchung des Wärmeleitvermögens eines Gases eine empfindliche Methode dar, um sehr kleine Änderungen im molekularen Zustand des Gases nachzuweisen und einer Messung zugänglich zu machen. Vor einiger Zeit ist vom Verfasser[2]) gezeigt worden, daß die Wärmeleitung paramagnetischer Gase sich ändert, wenn man sie in ein Magnetfeld bringt. Bei diesen Untersuchungen diente zur Messung des Wärmeleitvermögens die von Schleiermacher[3]) angegebene Methode, bei welcher der Wärmestrom bestimmt wird, der von einem elektrisch geheizten Draht ausgeht. Dieser Draht liegt in der Achse eines zylindrischen Gefäßes, dessen Außenwände auf konstanter Temperatur gehalten werden. Aus den Temperatur- und damit Widerstandsänderungen des Drahtes kann auf das Wärmeleitvermögen des umgebenden Gases geschlossen werden. Genauere Einzelheiten sind in der eingangs zitierten Arbeit von Senftleben und Riechemeier enthalten. Bringt man ein derartig konstruiertes Gefäß, mit einem paramagnetischen Gas, z. B. O_2, gefüllt, in ein Magnetfeld, so nimmt die vom Draht nach den Zylinderwänden transportierte Wärmemenge ab, ein Effekt, der auf eine Abnahme des Wärmestroms hinweist.

---

[1]) H. Senftleben u. O. Riechemeier, Ann. d. Phys. **6**, 105, 1930.
[2]) H. Senftleben, Phys. ZS. **31**, 961, 1930.
[3]) A. Schleiermacher, Wied. Ann. **64**, 623, 1888.

Im folgenden ist unter molekularem Wärmeleitvermögen (l) die Proportionalitätskonstante zwischen der pro Zeiteinheit durch die Flächeneinheit tretenden Wärmemenge Q (r ist der radiale Abstand von der Zylinderachse) und dem Temperaturgefälle dT/dr verstanden, entsprechend der Gleichung:

$$Q = -l\,dT/dr.$$

Ist Q_0 die pro Zeiteinheit im Abstand $r = 1$ vom Draht durch die Flächeneinheit tretende Wärmemenge, so besteht die Beziehung

$$Q = Q_0/r = -l\,dT/dr.$$

Integriert zwischen den Grenzen: Draht (Radius ϱ, Temperatur T_d) und Gefäßwand (Radius R, Temperatur T_W) ergibt sich:

$$Q_0 \ln \frac{R}{\varrho} = l\,(T_d - T_W) = l\,\Delta\,T$$

oder

$$Q_0 = \frac{l}{\ln \frac{R}{\varrho}}\,\Delta\,T.$$

Q_0 ist proportional der dem Draht pro Zeiteinheit zugeführten elektrischen Energie i^2W, wobei i und W Stromstärke bzw. Drahtwiderstand bedeuten. Zusammenfassend kann man also setzen:

$$i^2W = \lambda\,\Delta\,T.$$

Die Größe λ wird im folgenden immer als Wärmeleitvermögen bezeichnet werden. Sie enthält also außer dem eigentlichen molekularen Wärmeleitvermögen (l) als multiplikative Konstante noch die geometrischen Dimensionen des Meßapparats[1]). Um von diesen unabhängig zu sein, wurde stets die Größe:

$$\frac{\lambda\,(\text{mit Feld}) - \lambda\,(\text{ohne Feld})}{\lambda\,(\text{ohne Feld})} = \frac{\Delta\,\lambda}{\lambda}$$

bestimmt. Dieser Bruch muß, wenn es sich nur um Änderungen des molekularen Wärmeleitvermögens l handelt, gleich $\frac{\Delta\,l}{l}$ sein, d. h. *unabhängig von den speziellen Dimensionen des Meßgefäßes.* Die Größe $\frac{\Delta\,\lambda}{\lambda}$ läßt sich aus den gemessenen elektrischen Größen (Widerständen, Stromstärken usw.) ermitteln[2]).

[1]) Eine ganz analoge Beziehung gilt auch, wenn das Gefäß eine andere als zylindrische Form hat.

[2]) Vgl. H. Senftleben u. O. Riechemeier, Ann. d. Phys. **6**, 109, 1930.

Bestimmt man $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ als Funktion der Feldstärke $\mathfrak{H}$ bei konstantem Druck und konstanter Temperatur, so erhält man Kurven, wie sie in Fig. 1 für einen Sauerstoffdruck von 80 mm und Zimmertemperatur und in Fig. 2 für Stickstoffoxyd bei 10 und 80 mm Druck dargestellt sind. Der „magnetische Effekt", d. h. die Größe $-\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$, steigt zunächst quadratisch mit der Feldstärke, dann allmählich immer schwächer und scheint einem Sättigungswert zuzustreben. Wachsender Gasdruck (p) verkleinert den Effekt,

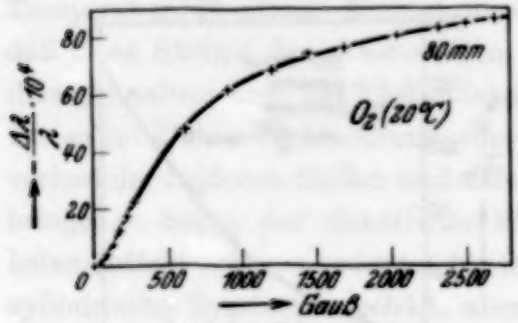


Fig. 1.

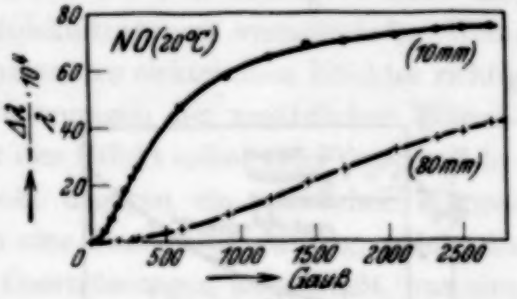


Fig. 2.

Relative Änderung des Wärmestroms in Abhängigkeit vom Magnetfeld.

wachsende Temperatur erhöht ihn; dabei läßt sich zeigen, daß in verhältnismäßig großen Intervallen die Größe $-\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ eine Funktion des Arguments $\frac{\mathfrak{H}\sqrt{T}}{p}$ ist[1]).

Bei späteren Untersuchungen gelang es dem Verfasser, auch einen Einfluß *elektrischer* Felder auf den Wärmestrom in Gasen nachzuweisen[2]). Die zur Messung erforderlichen sehr hohen Feldstärken wurden dadurch erzielt, daß der Draht, dessen Wärmeabgabe bei der Schleiermacherschen Methode gemessen wird, als innere Elektrode eines Zylinderkondensators diente, während ein weiteres Metallrohr, welches in das Meßgefäß mit eingeführt wurde, die äußere Elektrode bildete. Durch geeignete Wahl der Dimensionen gelang es, elektrische (allerdings inhomogene) Felder bis zu 100000 Volt/cm in der Nähe des Drahtes zu erzeugen, ohne daß eine Entladung einsetzte. Wurde der Kondensator mit Gasen gefüllt, so zeigte sich beim Einschalten des elektrischen Feldes eine *Zunahme* des Wärmestroms, d. h. die vom Draht abtransportierte Wärmemenge nahm *zu*. Dieser

[1]) Vgl. H. Senftleben, Phys. ZS. **31**, 963, 1930.

[2]) Vorgetragen auf der Gauversammlung d. D. Phys. Ges. in Jena, Mai 1931. Phys. ZS. **32**, 550, 1931.

„elektrische Effekt" war bei allen Gasen nachweisbar, in besonderer Stärke bei denen, welche schon fertige Dipole enthalten.

Bildet man analog den obigen Ausführungen auch hier $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$, so zeigt sich, daß diese Größe proportional dem Quadrat der Feldstärke ansteigt; bei sehr großen Feldern tritt noch ein Glied mit der vierten Potenz hinzu (vgl. Fig. 3 und 4). Hier besteht also eine völlig andere Abhängigkeit von der Feldstärke als beim magnetischen Effekt. Ähnlich ist es bei den Ergebnissen, welche über die Abhängigkeit von Druck und Temperatur er-

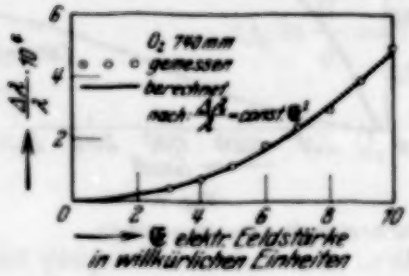


Fig. 3.

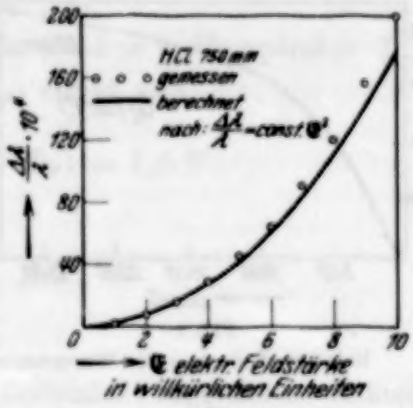


Fig. 4.

Relative Änderung des Wärmestroms in Abhängigkeit vom elektrischen Feld.

zielt wurden. Auf die Einzelheiten wird in einer anderen Veröffentlichung eingegangen werden. Hier sei nur betont, daß keinerlei Analogien in den Gesetzmäßigkeiten des elektrischen und magnetischen Effektes, die ja auch verschiedenen *Richtungssinn* haben, aufzufinden sind. Es lag darum die Frage nahe, ob es sich überhaupt um analoge Effekte handele, oder ob die Einwirkung des elektrischen Feldes nicht prinzipiell anderer Natur als die des magnetischen Feldes sei. Bereits in den ersten Veröffentlichungen[1]) ist darauf hingewiesen worden, daß die Gesetzmäßigkeiten des elektrischen Effektes darauf hindeuten, daß man es hier mit einem Assoziationsprozeß zu tun hat, der durch das elektrische Feld hervorgerufen wird. Diese Deutungsmöglichkeit hat durch weitere Versuche eine wesentliche Stütze bekommen und ist so zu verstehen, daß die Gasmoleküle im elektrischen Felde zu Doppel- oder Mehrfachmolekülen zusammentreten. Gelangen diese Mehrfachmoleküle an Stellen des Gases, an denen eine höhere Temperatur als am Orte der Bildung herrscht, so werden sie dissoziieren und dabei Wärmeenergie verbrauchen. Diese wird dem Gase an einer heißen Stelle

[1]) Phys. ZS. **32**, 550, 1931.

entzogen, d. h. es tritt hier ein Wärmeverlust ein, der sich dem durch normale Wärmeleitung bewirkten überlagert. Damit dieser Prozeß aber dauernd vor sich gehen kann, ist ein dauernder Transport von Molekülen von kälteren nach heißeren Stellen im Gefäß und umgekehrt erforderlich[1]). Ein solcher Transport wird in dem stark inhomogenen elektrischen Felde schon allein durch die Inhomogenität desselben bewirkt werden; jedoch ist diese Wirkung, wie eine eingehende Diskussion zeigt, viel zu klein, um einen Zuwachs des Wärmestroms von der Größe, wie er beobachtet wurde, zu erklären. Es ist erheblich wahrscheinlicher, daß im Gefäß durch die Temperaturdifferenzen Konvektionsströme im Gase erzeugt werden und daß diese Ströme den notwendigen Molekültransport vermitteln[2]). Wenn diese Annahme über das Zustandekommen des elektrischen Effektes richtig ist, so muß eine Verhinderung von Strömungen den zusätzlichen Wärmeverlust der heißeren Stellen und damit den Effekt selbst zum Verschwinden bringen. Sollte der elektrische Effekt dagegen ein wirklicher Wärme*leitungs*effekt sein, so bedeutet für ihn eine Versuchsanordnung, welche die zylindrische Symmetrie behält, aber Gasströmungen ausschließt, nur eine Änderung der geometrischen Verhältnisse; und eine solche darf den Wert des Verhältnisses $\frac{\Delta \lambda}{\lambda}$ nicht beeinflussen, wie oben auseinandergesetzt wurde. Eine Entscheidung über die Natur der Effekte erscheint also möglich, wenn man die Form des Meßgefäßes abändert und Vorrichtungen anbringt, welche Gasströmungen verhindern oder wenigstens stark abschwächen.

Um diese Überlegungen zu prüfen, wurde sowohl der magnetische wie der elektrische Effekt in horizontal liegenden Meßgefäßen von sehr verschiedenen Durchmessern untersucht. Während sich in weiten Gefäßen die Gasströmungen ausbilden können, ist ihnen dies in engen Gefäßen gar nicht oder nur in geringem Maße möglich. In Tabelle 1 sind die an Acetondampf (Gas mit großem Dipolmoment) in drei verschieden weiten Gefäßen erhaltenen Werte von $\frac{\Delta \lambda}{\lambda}$ enthalten, bei drei verschiedenen Drucken und drei verschiedenen Feldstärken.

---

[1]) Diese Art des Wärmetransportes in Gasen ist ganz analog derjenigen, wie sie in dissoziierenden Gasen auftritt (W. Nernst, Boltzmann-Festschrift, Ann. d. Phys. 1904, S. 904), und wie sie später zur Bestimmung von Dissoziationswärmen verwandt worden ist (z. B. I. Langmuir, ZS. f. Elektrochem. **20**, 498, 1914; **23**, 217, 1917.

[2]) Bei dem in Anmerkung 2 erwähnten Wärmetransport kommt der notwendige Molekültransport durch die Diffusion zustande, welche aber hier infolge des geringen Assoziationsgrades keine Rolle spielt.

Tabelle 1.

Zahlenwerte von $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot 10^4$. *Acetondampf (Elektrischer Effekt).*

Maximale Feldstärke Volt/cm	Meßgefäß hat einen Durchmesser von 30 mm	10 mm	4 mm	Druck mm Hg
37 500	20	6,6	0,2	90
50 000	38	12,8	0,5	
62 500	60	21	0,75	
37 500	40	22,5	0,75	130
50 000	73	41	1,5	
62 500	118	68	2,5	
37 500	67	50	1,6	170
50 000	124	94	3,1	
62 500	200	148	5,1	

Abgesehen von den oben schon erwähnten Gesetzmäßigkeiten, z. B. der quadratischen Abhängigkeit des Effektes vom Felde, ist hier vor allem die starke Abnahme der Werte mit abnehmendem Gefäßdurchmeser festzustellen, Tabelle 2 zeigt dieselben Ergebnisse für Sauerstoff (dipolfreies Gas).

Tabelle 2.

Sauerstoff (Elektrischer Effekt). $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot 10^4$.

Maximale Feldstärke Volt/cm	Meßgefäß hat einen Durchmesser von 30 mm	4 mm	Druck mm Hg
62 500	2,8	0,07	650
62 500	3,6	0,09	760

Dies Verhalten des elektrischen Effektes bestätigt durchaus die Annahme, welche oben für das Zustandekommen desselben gemacht wurde, nämlich, daß er nur auftreten kann, wenn die Möglichkeit besteht, daß im Gefäß Strömungen auftreten; und diese Möglichkeit besteht eben in engen Gefäßen nur in ganz geringem Maße.

Tabelle 3.

Zahlenwerte von $-\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot 10^4$ *für Sauerstoff von 67 mm Druck (Magnetischer Effekt).*

Feldstärke Gauß	Das Meßgefäß hat einen Durchmesser von 28 mm	4 mm
110	7,3	7,4
220	21,0	20,8

Im Gegensatz zu dem Verhalten des elektrischen Effektes gegenüber einer Änderung der Gefäßdurchmesser steht das des magnetischen. Aus Tabelle 3 ersieht man, daß der Wert von $-\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ *unabhängig* vom Gefäßdurchmesser ist, und zwar bei verschiedenen Werten der Feldstärke. Wir haben es hier also entsprechend den obigen Ausführungen mit einem von der Gefäßform unabhängigen reinen Wärme*leitungs*effekt zu tun. Um dieses Ergebnis noch weiter zu stützen, wurde das Gefäß zur Untersuchung des magnetischen Effektes mit feinem Glaspulver vollgefüllt und damit jede Strömung unmöglich gemacht[1]). Auch diese grundlegende Änderung ist nur als Änderung der Gefäß*form* anzusehen, dürfte also keine Änderung des Wertes von $-\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ bewirken. Nur ist hier zu berücksichtigen, daß das Glaspulver selbst eine Wärmeleitfähigkeit besitzt und im vollgefüllten Gefäß den Draht berührt, so daß also der Wert von $\lambda = \lambda_{O_2} + \lambda_{Glas}$ sein wird. Bei der Bildung von λ (mit Feld) $-\lambda$ (ohne Feld) fällt λ_{Glas} weg, so daß der Wert von $-\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ durch das Vorhandensein des Pulvers etwas *verkleinert* wird. Sehr stark kann die Herabsetzung nicht sein, da die Wärmeleitung des Glaspulvers nicht groß ist. Im selben Sinne einer Herabsetzung des Effektes durch das Pulver wirkt die Tatsache, daß der Wärmestrom im Pulver alle möglichen Richtungen haben kann, während er im leeren Gefäß nur senkrecht zu den Kraftlinien verläuft[2]).

Es ist also zu erwarten, daß das Pulver eine mäßige Herabsetzung des Effektes bewirkt. Tabelle 4 zeigt, daß dies auch der Fall ist. Die Größenordnung des Effektes bleibt unverändert; die Werte werden durch das

Tabelle 4.

Magnetischer Effekt in Sauerstoff von 70 mm *Druck.*

Gefäß mit feinem Glaspulver gefüllt. $-\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\cdot 10^4$.

Feldstärke Gauß	Gefäß ohne Glaspulver	Gefäß mit Glaspulver
66	2	1,3
132	9	4,8
1500	75,1	48,3
2200	79,3	53,4

[1]) Für den elektrischen Effekt läßt sich dieser Versuch nicht durchführen, weil das Pulver die Feldstärke und -Verteilung in ganz unkontrollierbarer Weise ändert.

[2]) Vgl. die Diskussionsbemerkung Phys. ZS. **31**, 963, 1930.

Pulver um etwa 45% erniedrigt. Auch dieser Versuch bestätigt also die Deutung des magnetischen Effektes als reinen Wärme*leitungs*effekt.

Diese Ergebnisse über den grundsätzlichen Unterschied von elektrischem und magnetischem Effekt konnten noch auf ganz anderem Wege bestätigt werden. Die eingangs geschilderte Meßanordnung wurde in der Weise abgeändert, daß in einem zylindrischen Meßgefäß von etwa 30 mm Durchmesser (stets horizontal liegend) *zwei* dünne Drähte in einem Abstand von wenigen Millimetern ausgespannt wurden. Für jeden der beiden isoliert eingeführten Drähte war eine elektrische Meßanordnung vorhanden, so daß die bisher an *einem* Draht ausgeführten Messungen jetzt an *beiden* Drähten getrennt und gleichzeitig vorgenommen werden konnten. Beide Drähte waren geerdet, die Metallbelegung der Gefäßwand konnte zur Messung des elektrischen Effektes auf verschiedene Potentiale gebracht werden. Zur Untersuchung des magnetischen Effektes wurde das Gefäß zwischen die Polschuhe eines großen Halbringelektromagneten gebracht. Durch geeignete Anordnung von Schliffen konnte das Gefäß einerseits so gestellt werden, daß die beiden Drähte *über*einander lagen, andererseits auch so, daß sie *neben*einander lagen.

Die Messungen wurden in der Weise angestellt, daß einer der beiden Drähte („Heizdraht") elektrisch geheizt wurde und an ihm die Wärmeleitungseffekte beobachtet wurden, ganz ebenso wie bisher, wenn nur *ein* Draht vorhanden war. Der zweite Draht („Meßdraht") lag ebenfalls in einer Wheatstoneschen Brückenanordnung von höchster Empfindlichkeit. Der Meßstrom war so schwach, daß durch ihn keine merkliche Erwärmung des Drahtes eintreten konnte. Eine Temperaturerhöhung des Heizdrahts machte sich natürlich auch am Meßdraht als eine Temperatur- bzw. Widerstandserhöhung bemerkbar, je nach dem Abstand der beiden Drähte in mehr oder weniger starker Weise. Die Messungen wurden für den magnetischen Effekt an O_2, für den elektrischen Effekt an Acetondampf ausgeführt.

Wenn der Einfluß des *Magnet*feldes in einer Änderung des molekularen Wärmeleitvermögens besteht, so ist zu erwarten, daß der Meßdraht, obwohl er erwärmt wird, keinerlei eigenen Effekt beim Einschalten des Magnetfeldes zeigt. Denn er liegt im Temperaturgefälle zwischen Heizdraht und Wand; ändert sich im Magnetfeld das Wärmeleitvermögen des Gases, so ändert sich die Temperatur des Heizdrahts und *dementsprechend* die Temperatur des Meßdrahts. Dieser darf also nur Temperaturänderungen zeigen, welche durch die des Heizdrahts bestimmt sind. Macht man an diesem die durch das Magnetfeld bewirkte Temperaturänderung durch geeignete Stromregulierung wieder rückgängig, so muß auch der Meßdraht wieder

Tabelle 5.
Sauerstoff, 100 mm Druck.

$T_{\text{Heizdraht}} - T_{\text{Wand}}$	$T_{\text{Meßdraht}} - T_{\text{Wand}}$	Durch Magnetfeld bewirkt: $\Delta T_{\text{Heizdraht}}$	$\Delta T_{\text{Meßdraht}}$	$\Delta T_{\text{Meßdraht}}$ [bei $\Delta T_{\text{Heizdraht}} = 0$]	
160°	45°	+ 0,80°	+ 0,23°	— 0,02°	Innerhalb der
200	59	+ 0,93	+ 0,34	+ 0,02	Fehlergrenze
240	73	+ 1,03	+ 0,36	— 0,02	von ± 0,05°
280	86	+ 1,15	+ 0,42	— 0,02	gleich 0.
	Fehler	± 0,05°	± 0,03°	± 0,05°	

seine Anfangstemperatur annehmen. Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der Messungen, welche dadurch erschwert werden, daß die stromdurchflossenen Drähte, falls sie nicht genau in Richtung der Kraftlinien liegen, sehr leicht räumliche Bewegungen beim Einschalten des Feldes ausführen, eine Störung, welche zu Fälschungen der Meßresultate Anlaß geben kann. Die erste und zweite Spalte der Tabelle gibt die Temperaturdifferenz zwischen Heizdraht und Wand sowie zwischen Meßdraht und Wand an; die dritte Spalte enthält die durch das Magnetfeld bewirkte Temperaturänderung des Heizdrahts, Spalte 4 die entsprechende Temperaturänderung des Meßdrahts. In Spalte 5 sind die Temperaturänderungen angegeben, welche der Meßdraht zeigt, wenn die Änderung des Heizdrahts durch Stromregulierung rückgängig gemacht worden ist. Die angegebenen Werte entsprechen dem Falle, daß die beiden Drähte übereinander liegen; die Ergebnisse sind ganz analog, wenn die Drähte nebeneinander angeordnet sind. Man erkennt ohne weiteres, daß der Meßdraht dem Heizdraht in seiner Temperatur folgt, und wir es, in Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen, beim magnetischen Effekt mit einem Wärme*leitungseffekt* zu tun haben.

Ganz anders werden die Messungsergebnisse, wenn man auf dieselbe Weise den elektrischen Effekt untersucht. Hier sind drei verschiedene Fälle zu unterscheiden: 1. Drähte übereinander, Meßdraht oben, Heizdraht unten. 2. Drähte übereinander, Heizdraht oben, Meßdraht unten. 3. Drähte nebeneinander. Die Tabellen 6, 7 und 8 sind in der angegebenen Reihenfolge angeordnet und ebenso eingeteilt wie Tabelle 5. Was zunächst den *Heiz*draht betrifft, so erkennt man, daß der an ihm beobachtete Effekt sehr wesentlich von seiner Lage im Meßgefäß abhängig ist[1]). Die Zahlenwerte von $\Delta T_{\text{Heizdraht}}$ sind am größten, wenn der

[1]) Man vergleiche die Werte von $\Delta T_{\text{Heizdraht}}$ bei gleicher Temperaturdifferenz von Heizdraht und Wand; von 240° aufwärts sind sie in allen drei Tabellen enthalten.

Tabelle 6.

Drähte übereinander, Meßdraht oben, Heizdraht unten. Aceton, 130 mm Druck.

$T_{\text{Heizdraht}} - T_{\text{Wand}}$	$T_{\text{Meßdraht}} - T_{\text{Wand}}$	Durch elektrisches Feld bewirkt: $\Delta T_{\text{Heizdraht}}$	$\Delta T_{\text{Meßdraht}}$	$\Delta T_{\text{Meßdraht}}$ [bei $\Delta T_{\text{Heizdraht}} = 0$]
160°	39°	— 0,80°	— 0,13°	+ 0,06°
200	50	— 0,80	— 0,17	+ 0,04
240	63	— 0,73	— 0,23	— 0,02
280	75	— 0,60	— 0,29	— 0,11
320	89	— 0,50	— 0,40	— 0,21
	Fehler	± 0,05°	± 0,03°	± 0,05°

Tabelle 7.

Drähte übereinander, Heizdraht oben, Meßdraht unten. Aceton, 130 mm Druck.

$T_{\text{Heizdraht}} - T_{\text{Wand}}$	$T_{\text{Meßdraht}} - T_{\text{Wand}}$	Durch elektrisches Feld bewirkt: $\Delta T_{\text{Heizdraht}}$	$\Delta T_{\text{Meßdraht}}$	$\Delta T_{\text{Meßdraht}}$ [bei $\Delta T_{\text{Heizdraht}} = 0$]
240°	7°	— 0,30°	— 0,02°	— 0,02°
280	8	— 0,23	— 0,02	— 0,02
320	10	— 0,19	— 0,04	— 0.04
360	13	— 0,18	— 0,08	— 0,08
400	15	— 0,16	— 0,11	— 0,11
	Fehler	± 0,05°	± 0,03°	± 0,05°

Tabelle 8.

Drähte nebeneinander. Aceton, 130 mm Druck.

$T_{\text{Heizdraht}} - T_{\text{Wand}}$	$T_{\text{Meßdraht}} - T_{\text{Wand}}$	Durch elektrisches Feld bewirkt: $\Delta T_{\text{Heizdraht}}$	$\Delta T_{\text{Meßdraht}}$	$\Delta T_{\text{Meßdraht}}$ [bei $\Delta T_{\text{Heizdraht}} = 0$]
160°	4°	— 0,72°	— 0,02°	+ 0,01°
200	5	— 0,66	— 0,04	0
240	7	— 0,59	— 0,06	— 0,03
280	10	— 0,47	— 0,08	— 0,05
320	14	— 0,40	— 0,15	— 0,12
360	17	— 0,32	— 0,21	— 0,19
	Fehler	± 0,05°	± 0,03°	± 0,05°

Heizdraht *unter* dem Meßdraht liegt, am kleinsten, wenn er oberhalb angeordnet ist; bei nebeneinander liegenden Drähten ergeben sich mittlere Werte. Der am *Meß*draht beobachtete Effekt ist ebenfalls, je nach der Lage desselben verschieden; ganz deutlich geht aus den Zahlen hervor, daß der Effekt am Meßdraht *nicht* eine einfache Folge der Temperaturänderung am Heizdraht, sondern durchaus von dieser *un*abhängig ist. Ein Rückgängigmachen der Temperaturänderung des Heizdrahts macht die des Meßdrahts durchaus *nicht* rückgängig (siehe Spalte 5 der Tabellen). Dies vom magnetischen Effekt so völlig abweichende Verhalten des elektrischen Effektes fügt sich ohne weiteres der Deutung für das Zustandekommen desselben ein, welche oben gegeben wurde. Die durch die Erwärmung der Drähte (Heizdraht durch Strom, Meßdraht durch Wärmeleitung) entstehende, von unten nach oben steigende Strömung des Gases bewirkt entsprechend der oben gegebenen Deutung des Effektes im elektrischen Felde eine Abkühlung beider Drähte. Die an einem Draht auftretende Temperaturänderung ist von der am anderen Draht entstehenden im wesentlichen *unabhängig*, da sie ja durch Dissoziation und nicht durch Wärmeleitung hervorgerufen ist. Gerade diese Unabhängigkeit geht aus den Tabellen 6, 7, 8 deutlich hervor. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß beide Drähte auf gleichem Potential sind, d. h. daß das elektrische Feld *zwischen* den Drähten wesentlich schwächer ist als in dem Raum zwischen Draht und Gefäßwand. In den von unten nach oben steigenden Gasströmen assoziieren die Moleküle, wenn sie in das elektrische Feld *unterhalb* des Drahtes kommen. Die gebildeten Mehrfachmoleküle dissoziieren am heißen Draht und bewirken den gemessenen Abkühlungseffekt. Für dessen Größe kommt es also auf das Feld *unterhalb* des Drahtes an; dies ist für den unteren Draht stärker als für den oberen, daher ist auch ein stärkerer Effekt für den unteren Draht zu erwarten als für den oberen, was ohne Strömung nicht zu verstehen wäre. Liegen die Drähte nebeneinander, so wird der Effekt durch die Schwäche des zwischen den beiden Drähten bestehenden Feldes nur wenig herabgesetzt; man erhält Werte, welche von den am unteren Draht gemessenen nur wenig verschieden sind und welche zwischen diejenigen fallen, die bei Übereinanderliegen gemessen werden.

Diesen Überlegungen entsprechen durchaus die in den Tabellen enthaltenen Messungsergebnisse.

Im ganzen genommen bestätigen also die Messungen in den Gefäßen mit zwei Drähten die Deutung des magnetischen Effektes als einen reinen

Wärmeleitungseffekt und die Deutung des elektrischen Effektes als einen Transport von Dissoziationswärme durch Konvektionsströme im Gas[1]).

Eine dem magnetischen Effekt dem Sinne nach entsprechende Änderung des Wärmeleitvermögens durch elektrische Felder konnte bisher nicht mit Sicherheit beobachtet werden. Das Vorhandensein eines solchen Effektes ist aber anzunehmen, da die Bildung von größeren Molekelkomplexen eine Verkleinerung des Wärmeleitvermögens bedingt, infolge der Zunahme des Wirkungsquerschnitts der Wärme transportierenden Teilchen. Da aber nur in einem sehr kleinen Bereich des Meßgefäßes das Feld stark genug ist, um eine merkliche Assoziation zu bewirken, so ist diese Abnahme des Wärmeleitvermögens sehr klein und wird durch die Zunahme des Wärmetransportes infolge des Dissoziationseffekts weit überwogen. Die Versuche zum Nachweis dieses reinen Wärmeleitungseffekts im elektrischen Felde werden noch weiter fortgesetzt.

Nimmt man auf Grund der im Voranstehenden mitgeteilten Versuche und Überlegungen die gegebene Deutung des elektrischen Effektes als richtig an, so kann man aus den Versuchen über die Einwirkung des elektrischen Feldes eine Reihe von physikalischen und chemischen Konstanten der Gase ermitteln. Es ist möglich, den Assoziations- und Dissoziationsvorgang quantitativ durchzurechnen; aus den Messungen der Abhängigkeit des elektrischen Effektes von Druck, Temperatur, Feldstärke usw. folgt dann die Konstantenbestimmung. Über diese Überlegungen und Messungen wird in einer weiteren Arbeit berichtet werden.

Zusammenfassung. Die beobachtete *Abnahme* des Wärmetransportes in paramagnetischen Gasen, wenn diese einem Magnetfeld ausgesetzt werden, beruht auf einer Änderung des molekularen Wärmeleitvermögens der Gase. Die beobachtete *Zunahme* des Wärmetransportes in Gasen bei Einwirkung elektrischer Felder läßt sich als die Folge einer durch das Feld bewirkten Assoziation der Moleküle deuten. Die beim Zerfall der gebildeten Molekülkomplexe verbrauchte Wärmeenergie bewirkt die Zunahme des Wärmestromes.

---

[1]) Der von Bonwitt und Groetzinger (ZS. f. Phys. **72**, 600, 1931) als Änderung der Wärmeleitfähigkeit in elektrostatischen Feldern beschriebene Effekt dürfte mit dem hier besprochenen identisch sein, zumal die Form des von den Verfassern benutzten Meßgefäßes das Auftreten von Strömungen begünstigt. Irgendwelche vergleichbare quantitative Schlüsse sind aus den Angaben der Verfasser nicht zu ziehen, da sie kein definiertes elektrisches Feld verwenden und die Angaben ihrer Messungsergebnisse keine Auswertung zulassen, die unabhängig von ihrer speziellen Meßanordnung ist.

Ein Teil der bei den Versuchen benutzten Apparate wurde mir von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Für die Mittel zur Beschaffung der großen Glas- und Quarzapparatur spreche ich der Helmholtz-Gesellschaft meinen besten Dank aus.

Den Herren cand. phil. J. Pietzner und W. Hein danke ich für ihre Hilfe bei der Ausführung der Versuche.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, 18. Januar 1932.

Mikrographische Untersuchung der „Kuprox"-Gleichrichter.

Von **M. Torres** in Turin.

(Eingegangen am 7. Januar 1932.)

Die Einzelkristalle des Kupferoxyduls entsprechen den Mutterkupfereinzelkristallen, und erstrecken sich im allgemeinen durch die ganze Dicke der Oxydulschicht. Die Pélabonsche Theorie über die Gleichrichtung wird nicht bestätigt.

Auf Grund der in seinem Laboratorium durchgeführten Untersuchungen über die „Kuprox"-Gleichrichter hat mir Prof. Perucca vorgeschlagen, die „Kuprox"-Gleichrichter einer mikrographischen Prüfung zwecks Erforschung ihrer chemisch-physikalischen Struktur zu unterziehen.

Die Beobachtungen wurden mit einem metallographischen Apparat von Le Chatelier ausgeführt. Nach einigen Versuchen wurden die Vergrößerungen: 70, 200, 500 als die geeignetsten gewählt.

Die Ergebnisse der Beobachtungen sind hier im folgenden wiedergegeben:

Die Oberfläche der Kupfer-Kupferoxydulscheiben erscheint von einer großen Anzahl von Körnern von rotem Kupferoxydul und von schwarzem Kupferoxyd auf einem aus Kupferoxydul bestehenden grünen und roten Grund bedeckt.

Es wurden auf geeignete Weise immer tiefere Kupferoxydulschichten abgetragen, um bis zum metallischen Kupfer vorzudringen. Während der verschiedenen Phasen dieser Behandlung wird das Versuchsstück allmählich von seinen roten und schwarzen Mikrokristallen befreit und legt einen ausschließlich aus Kupferoxydul bestehenden Grund frei, dessen Kristallindividuen viel entwickelter sind.

Wenn dann die Kupferunterlage zum Vorschein kommt, kann man beobachten, daß *die Konturen der Einzelkristalle des Kupferoxyduls und diejenigen der Kristalle des darunterliegenden Kupfers einander entsprechen.* Diese Tatsache läßt sich auch ohne chemischen Angriff, einfach durch Anwendung einer starken Vergrößerung feststellen; sie wird jedoch viel sichtbarer und deutlicher bei kleinen Vergrößerungen durch eine leichte Ätzung mit verdünnter Salpetersäure. Auf diesem so abgedeckten Kupfergrund kann man, durch eine leichte Ätzung mit einer Eisenchloridlösung, das Vorhandensein des Eutektikums Cu_2O—Cu (96,5% Cu; 3,5% Cu_2O) feststellen, das sich zwischen den Kupferkörnern abscheidet.

Einige Versuchsstücke wurden dann derart geschnitten, daß man den Kontakt Kupfer—Kupferoxydul im Querschnitt beobachten konnte: die mikrographische Prüfung führte zunächst zu keinem Ergebnis, erst eine leichte Behandlung mit Kaliumcyanid ließ die einzelnen Kupferoxydulkristalle in Erscheinung treten. Aus diesen Photographien kann man ersehen, daß *im allgemeinen jeder Monokristall sich durch die ganze Schichtdicke erstreckt*, d. h. je nach dem Versuchsstück von $3 \cdot 10^{-3}$ bis $7 \cdot 10^{-3}$ cm. Pélabon, der seit längerer Zeit Untersuchungen über Gleichrichter, insbesondere Kuprox-Gleichrichter anstellt, hat in dem Oxydulquerschnitt eine Schichtenstruktur festgestellt und zeigt in einer Mikrographie, die in einer seiner Arbeiten[1]) veröffentlicht wurde, eine im Inneren des Kupferoxyduls gelagerte und aus Kupferoxyd bestehende Zwischenschicht.

Das Vorhandensein dieser Schicht bildet die Grundlage der Pélabonschen Gleichrichtungstheorie. Die vorliegende mikrographische Untersuchung ergibt, daß keine Kupferoxydschicht vorhanden ist; dagegen erstreckt sich jeder einzelne Oxydulkristall durch die ganze Dicke, vom Kupfer bis zu der Außenfläche des Oxyduls.

Es wurde außerdem eine Kupfer-Kupferoxydulplatte einer Untersuchung unterzogen, die durch Wärmebehandlung bei etwa 120° ihre Gleichrichtungseigenschaften und gleichzeitig auch die photoelektrischen Eigenschaften (Sperrschicht-photoelektrischen Effekt) verloren hatte. Ich habe keinen Strukturunterschied entdecken können, der diese nichtgleichrichtenden Scheiben von den Versuchsstücken, die einer solchen Behandlung nicht unterworfen worden sind, unterscheiden ließe.

Die Untersuchungen über den photoelektrischen Langeeffekt und über die Gleichrichtungsfähigkeit der Kuprox-Gleichrichter haben zu der Annahme einer Sperrschicht geführt (Schottky), die zwischen Kupfer und Kupferoxydul gelagert ist und deren Dicke etwa 100 Atomentfernungen entspricht; in dieser Sperrschicht ist die Ursache der beiden Erscheinungen lokalisiert. Während die oben beschriebenen mikrographischen Untersuchungen zu keiner Bestätigung der Pélabonschen Annahmen geführt haben, stehen sie in bestem Einklang mit der Theorie von Schottky, insofern er die Erscheinungen sich in einer der mikroskopischen Beobachtung nicht zugänglichen Schicht lokalisieren läßt.

Zusammenfassung.

1. Jeder Einzelkristall des Kupferoxyduls erstreckt sich im allgemeinen durch die ganze Dicke der genannten Schicht.

[1]) H. Pélabon: L'Onde électrique 1930, S. 233, Nr. 101.

2. Die Konturen der Einzelkristalle des Kupferoxyduls entsprechen den Konturen der Einzelkristalle des Mutterkupfers, d. h. jeder Kupfereinzelkristall ruft einen Kupferoxydulеinzelkristall hervor.

3. Es wurde keine Kupferoxydschicht festgestellt; die Pélabonschen Theorien werden folglich durch die vorliegende Untersuchung nicht bestätigt.

Ich spreche den Herren Prof. Perucca und Prof. Denina meinen lebhaftesten Dank aus für ihre Ratschläge und die Hilfe, die sie mir bei meiner Arbeit angedeihen ließen.

Turin, Königl. Technische Hochschule, Laboratorium für Elektrochemie und Physikalische Chemie, Juli 1931.

Die zweiquantigen Terme eines Elektrons im Zweizentrensystem.

Von **Gian Carlo Wick** in Turin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1932.)

Es wird gezeigt, wie man mit Hilfe eines einfachen Störungsverfahrens das Termschema der $\sigma(2s)$-, $\sigma(2p)$- und $\pi(2p)$-Terme im Zweizentrensystem mit gleichen Zentren und geringer Abweichung vom Coulombfeld gewinnen kann.

Einleitung. Die theoretische Voraussage der Elektronenterme einer Molekel erfordert die Lösung eines im allgemeinen sehr schwierigen mathematischen Problems. Trotzdem läßt sich nach Mulliken, Hund u. a. im besonders wichtigen Falle der leichten zweiatomigen Molekeln ein schon weitgehendes Verständnis des empirischen Termschemas erreichen, wenn man in ähnlicher Weise verfährt wie Bohr in seiner Theorie des periodischen Systems. Während dort die Bewegung der einzelnen Elektronen im Atom genähert dadurch berechnet wird, daß die Wirkung der übrigen Elektronen auf eines jedesmal mit einem kugelsymmetrischen Ersatzfeld approximiert wird, werden wir zweckmäßig im Falle einer zweiatomigen Molekel dem in ähnlicher Weise eingeführten Ersatzfeld nur die Rotationssymmetrie um die Kernverbindungslinie zuschreiben.

Ob und wann diese Schematisierung zulässig ist, soll uns hier nicht beschäftigen[1]); wir wollen hier nur die Bewegung des Elektrons im achsensymmetrischen Felde des Restes (Kerne + übrige Elektronen) untersuchen. Sind die Terme dieses sogenannten Zweizentrenproblems bekannt, so kann man etwas über Lage und Symmetrieeigenschaften des Mehrelektronenproblems aussagen[1]).

Die qualitative Interpolation[2]) der Terme des Zweizentrenproblems zwischen den beiden bekannten Grenzfällen:

I. Weitgetrennte Kerne (zwei Atome oder Ionen),

II. Vereinigte Kerne (ein Atom oder Ion)

gibt manchmal unsichere Antworten, da man nicht weiß, bei welchen Kernabständen die vom Zuordnungsschema geforderten Überkreuzungen stattfinden.

---

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **63**, 719, 1930.

[2]) F. Hund, l. c.; ferner J. v. Neumann u. E. Wigner, Phys. ZS. **30**, 467, 1929.

Berechnungen sind für den Fall des H_2^+ angestellt, also Coulombscher Kraftfelder der Zentren[1]), und für einige Fälle nicht Coulombscher Felder ohne Berücksichtigung der genäherten Entartung der $2s$- und $2p$-Atomterme[2]). Verschiedener Anwendungen wegen (Spektrum der Molekeln $Li_2 \ldots N_2^+$, N_2; Verhältnis der σ- und π-Bindungen[3]) ist nun gerade der Übergangsfall geringer Abweichung von Coulombschen Feldern, also der Fall genäherter Entartung der $2s$- und $2p$-Atomterme wichtig. Für diesen wird im folgenden ein Näherungsverfahren angegeben. Für die potentielle Energie (gleiche Zentren) wird gesetzt:

$$V(r_1 r_2) = -Ze^2\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right) + U(r_1 r_2), \tag{1}$$

wobei r_1, r_2 die Abstände des Elektrons vom ersten bzw. zweiten Kerne sind, $U(r_1 r_2)$ in unendlichem Abstand von den Zentren schneller als $1/r_1$ oder $1/r_2$ verschwindet; ferner ist $U(r_1 r_2) = U(r_2 r_1)$. In der Rechnung wird $Z = 1$ angenommen.

Wir möchten zunächst kurz untersuchen, wie die Terme vom Grenzfall I aufspalten, wenn man die Kerne annähert. Die Aufspaltung von $1s$ und $2s$ ist die von Hund angegebene. Die Reihenfolge ergibt sich zwanglos aus bekannten Knotensätzen. Die Aufspaltung von $2p$ ist etwas komplizierter. Zuerst spaltet $2p$ in $\sigma(2p)$ und $\pi(2p)$; und $\sigma(2p)$ liegt tiefer.

[Benutzt man nämlich eine Art Heitler-Londonschen Störungsverfahrens, wobei die Eigenfunktionen der einzelnen Zentren als ungestörte Eigenfunktionen angesehen werden, so findet man als Eigenwertstörung in erster Näherung ein „elektrostatisches" Integral + ein „Resonanzintegral". Letzteres verschwindet mit wachsendem Kernabstand r exponentiell, während das erste für großes r im wesentlichen gleich:

$$C = -e^2 \int |\psi|^2 \frac{1}{r_2}\, d\tau$$

ist, wo

$$\psi = f(r_1)\, Y_1(\vartheta, \varphi),\ Y_1 = \begin{cases} \cos\vartheta & (\sigma\text{-Term}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\vartheta\, e^{\pm i\varphi} & (\pi\text{-Term}) \end{cases}$$

eine normierte Eigenfunktion des ersten Zentrums ist.

---

[1]) P. M. Morse u. E. C. G. Stueckelberg, Phys. Rev. **33**, 932, 1929; E. Teller, ZS. f. Phys. **61**, 458, 1930.

[2]) J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. **25**, 668, 1929.

[3]) Vgl. F. Hund, ZS. f. Phys. **73**, 565, 1932.

Man findet leicht:

$$\left.\begin{aligned}\sigma\,(2\,p)\colon\quad C &= -\frac{e^2}{r}-\frac{2\,\varkappa}{r^3}+\cdots\\ \pi\,(2\,p)\colon\quad C &= -\frac{e^2}{r}+\frac{\varkappa}{r^3}+\cdots\end{aligned}\right\}\qquad \varkappa = e^2\,\frac{8\,\pi}{15}\int_0^\infty \varrho^4 f^2(\varrho)\,d\varrho > 0\,.$$

Das $1/r^3$-Glied rührt davon her, daß die Ladungsverteilung, die der Eigenfunktion ψ entspricht, ein nicht verschwindendes Quadrupolpotential besitzt.

Die zweite oder höhere Näherungen ändern offenbar nichts an dem Resultat, da sie wenigstens vierte Potenzen von $1/r$ liefern.]

Ferner besteht die für großes r exponentiell verschwindende Aufspaltung in gerade und ungerade Terme; so daß bei sehr großen Kernabständen die Reihenfolge: $\sigma_g\,(2\,p)$, $\sigma_u\,(2\,p)$, $\pi_u\,(2\,p)$, $\pi_g\,(2\,p)$ herrscht.

Die von Hund für mittlere Kernabstände angegebene Termordnung weicht von dieser ab. In der Tat besteht die eben angegebene Reihenfolge nur für sehr große Kernabstände, wie wir bald sehen werden, so daß das Hundsche Termschema von unseren Resultaten bestätigt wird.

Störungsverfahren. Wir gehen jetzt zur Beschreibung unseres Näherungsverfahrens über. Wir werden es auf die Terme $\sigma_g\,(2\,s)$, $\sigma_u\,(2\,s)$, ..., $\pi_u\,(2\,p)$ (Bezeichnung nach Grenzfall I) anwenden. Nehmen wir zunächst an, daß $U\,(r_1 r_2)$ in (1) nicht vorhanden ist, so haben wir den bekannten Fall der H_2^+-Terme vor uns. [Dieser ist vom allgemeinen Fall sehr verschieden. Nicht nur treten in Grenzfall I und II zufällige Entartungen auf[1]); auch das Zuordnungsschema ist in diesem Falle verschieden.] Die Terme, die aus $2\,s$ und $2\,p$ (Grenzfall I) entstehen, sind besonders gut von Teller[2]) berechnet worden.

Nun wollen wir die Wirkung von U mit einem Störungsverfahren berücksichtigen (wobei die H_2^+-Terme als ungestörte Terme angesehen werden), und zwar nur in erster Näherung, im folgenden Sinne:

Betrachten wir zunächst Grenzfall I. Hier bilden $2\,s$ und $2\,p$ einen einzigen achtfach entarteten Term. In erster Näherung wird man die acht mal acht Matrixelemente der Störung bezüglich des Eigenfunktionensystems $2\,s$, $2\,p$ berücksichtigen und alle anderen vernachlässigen. Bei endlichen Werten von r ist der Term $2\,s$, $2\,p$ in sechs Terme aufgespalten, deren zwei noch entartet sind. Aber solange die Aufspaltung klein gegen-

[1]) Insbesondere sind die Terme $2\,s$ und $2\,p$ (Grenzfall I) miteinander entartet.

[2]) E. Teller, ZS. f. Phys. **61**, 458, 1930.

über dem Abstand von den übrigen Termen ist[1]), kann man die sechs Terme noch immer wie einen entarteten Term behandeln, d. h. noch immer acht mal acht Matrixelemente von U berücksichtigen und alle anderen vernachlässigen.

Es ist klar, daß die vorliegende Methode nur für *kleine Abschirmung* gültig ist.

Über die Säkulargleichung der Störung läßt sich schon aus Symmetriegründen etwas sagen. Es werden nämlich nur solche Matrixelemente von Null verschieden sein, die Eigenfunktionen mit gleichen Symmetrieeigenschaften verknüpfen: $\sigma_g - \sigma_g$, $\sigma_u - \sigma_u$, usw. Also zerfällt die Säkulargleichung in zwei eindimensionale (π_g und π_u) und zwei zweidimensionale (σ_g und σ_u) Anteile. Durch Störung der H_2^+-Terme (020) und (100)[2]) entstehen die Terme $\sigma_g\,(2\,s)$ und $\sigma_g\,(2\,p)$ des allgemeinen Falles. Ebenso entstehen aus (030) und (110) $\sigma_u\,(2\,s)$ und $\sigma_u\,(2\,p)$. Nun wäre zur Berechnung der Matrixelemente von U eine Spezialisierung der Abschirmung nötig. Ferner brauchen wir eine analytische Darstellung der H_2^+-Eigenfunktionen, die nicht vorliegt. Wir können aber beides vermeiden, wenn wir noch eine Vereinfachung vornehmen, die mir wohl erlaubt scheint.

Wir wollen annehmen, daß r groß ist, d. h. daß die gegenseitige Störung der Zentren klein ist. Dann sind die Matrixelemente von U von ihren Grenzwerten für $r = \infty$ nicht sehr verschieden. In gewissem Sinne ist der Unterschied von derselben Größenordnung wie die zweite Näherung, die wir ja vernachlässigt haben[3]). Es ist also konsequent, in die Säkulargleichung einfach die Grenzwerte der Matrixelemente einzusetzen[4]). Letztere lassen sich aber leicht ohne Spezialisierung der Abschirmung angeben.

Betrachten wir nämlich zunächst das erste Zentrum allein. Die Matrix von

$$U\,(r_1\,\infty) = U\,(r_1)$$

ist bezüglich der Wasserstoffeigenfunktionen $2\,s$ und $2\,p$ schon ausreduziert Der $2\,p$-Term sei um δ nach unten verschoben; $2\,s$ dagegen um $\delta + \Delta$.

---

[1]) Was bei hinreichend großen r-Werten noch immer der Fall ist. Nun wollen wir uns eben, wegen einer später vorzunehmenden Vereinfachung, auf große Kernabstände beschränken.

[2]) $(n_\xi\ n_\eta\ n_\varphi)$ sind elliptische Quantenzahlen; s. Teller, l. c.

[3]) Man bedenke, daß sowohl die Abschirmung als auch die gegenseitige Störung der Zentren als klein angenommen wird.

[4]) Man könnte daran denken, die hier vernachlässigten Korrektionen dadurch abzuschätzen, daß man die H_2^+-Eigenfunktion mit atomaren Wasserstoffeigenfunktionen approximiert. Damit macht man aber wieder Fehler von derselben Größenordnung wie die Korrektionen, die man sucht. Außerdem wären die Korrektionen wirklich sehr klein.

Wir setzen im folgenden $\delta = 0$, da wir uns nur für die relative Lage der Terme interessieren.

Nun sind die H_2^+-Eigenfunktionen in Grenztall I nicht gerade die Eigenfunktionen $2s$ und $2p$ des ersten Zentrums, sondern lineare Kombinationen aus diesen und den entsprechenden des zweiten Zentrums. Wir haben also nur eine „Drehung" im Eigenfunktionensystem durchzuführen. Der erste Schritt besteht darin, daß man solche Eigenfunktionen des ersten Zentrums aussucht, die in parabolischen Koordinaten separierbar sind[1]). Bei diesem Schritt wird die Störungsmatrix der σ-Terme:

$$-\frac{1}{2}\begin{pmatrix} \Delta & \Delta \\ \Delta & \Delta \end{pmatrix} \text{ anstatt: } \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -\Delta \end{pmatrix}$$

Beim zweiten Schritt muß man noch in bezug auf die Kerne symmetrisieren oder antisymmetrisieren. Das macht, daß aus der eben angegebenen Matrix zwei gleiche entstehen, die erste für die σ_g-Terme, die zweite für die σ_u-Terme. Die π-Terme bleiben unberührt. In der hier getroffenen Schematisierung des Problems hängt also die Termordnung (außer von r) nur noch von einem Parameter, dem Energieunterschied zwischen $2s$ und $2p$ der getrennten Zentren, ab. Man findet nämlich als Energien von $\sigma_g(2p)$ und $\sigma_g(2s)$ die Werte:

$$\tfrac{1}{2}\left[E(100) + E(020) - \Delta \pm \sqrt{|E(100) - E(020)|^2 + \Delta^2}\,\right].$$

$E(100)$ und $E(020)$ sind die Energien der Terme (100) und (020) von H_2^+.

In genau derselben Form erhält man $\sigma_u(2p)$ und $\sigma_u(2s)$, wenn man (020) durch (030) und (100) durch (110) ersetzt. Die Terme von H_2^+ habe ich aus der Arbeit von Teller entnommen. Zwar sind dort nur wenige Angaben über $2s\sigma$ und $3p\sigma$ vorhanden. Diese kann man aber durch die Angaben von Morse und Stueckelberg[2]) vervollständigen, die ja für diese zwei Terme bei großen Werten von r gut sind.

Die Resultate geben wir in Fig. 1, 2, 3 für drei verschiedene Werte von Δ an. Auf der Abszisse sind die Kernabstände, mit dem Wasserstoff-

---

[1]) Wenn u die Eigenfunktion $2s$, v die Eigenfunktion $2p\sigma$ des ersten „Wasserstoffatoms" sind, d. h.

$$u = e^{-\frac{r_1}{2a_0}}\left(\frac{r_1}{a_0} - 2\right), \qquad v = e^{-\frac{r_1}{2a_0}}\frac{r_1}{a_0}\cos\vartheta$$

(bis auf einen Normierungsfaktor; a_0 ist der Wasserstoffradius), so sind $u + v$ und $u - v$ die gesuchten Funktionen.

[2]) P. M. Morse u. E. C. G. Stueckelberg, Phys. Rev. **33**, 932, 1929.

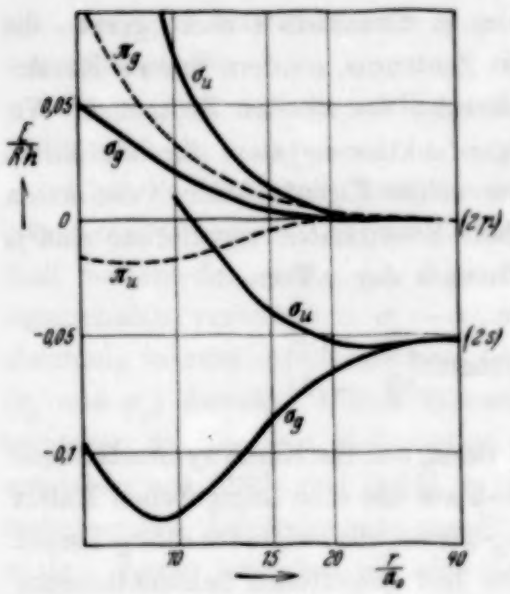


Fig. 1.

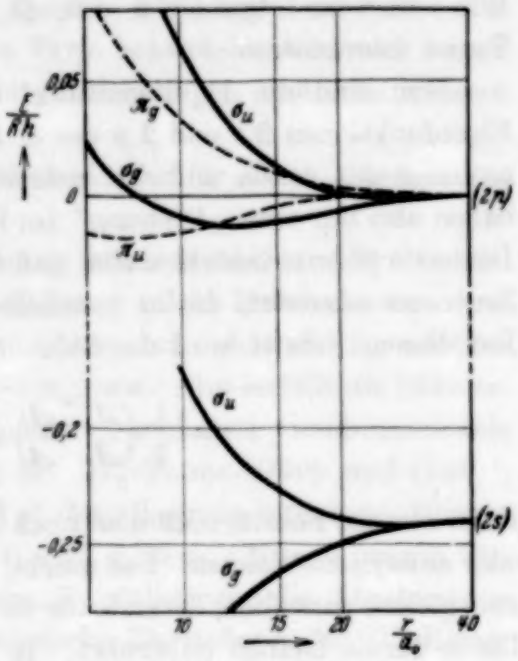


Fig. 2.

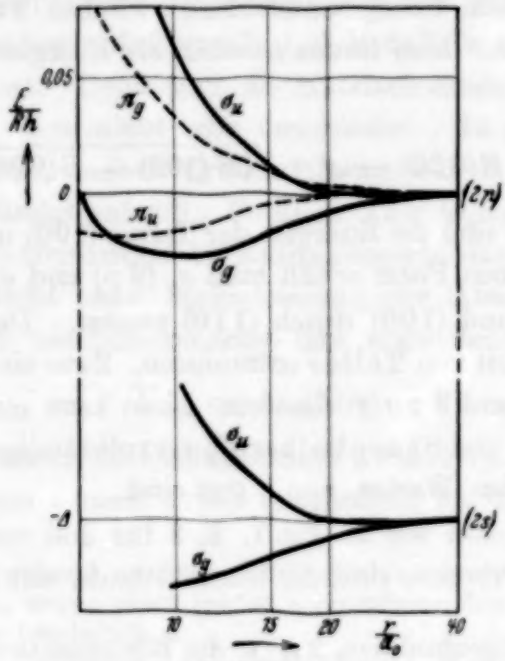


Fig. 3.

radius ($= 0{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm) als Einheit, aufgetragen, als Ordinaten die Termwerte[1]) in Rydbergeinheiten, mit dem Term $2p$ ($r = \infty$) als Nullpunkt.

[1]) Wir haben zu den Energiewerten des Elektrons eine „Abstoßung der Ionen" $+ e^2/r$ hinzugefügt.

Fig. 1 gibt die Verhältnisse für einen sehr kleinen Wert von Δ, Fig. 2 für mittlere Werte von Δ, wie sie wahrscheinlich in leichten Molekülen wirklich realisiert sind[1]). Fig. 3 zeigt die Terme für sehr große Werte von Δ. Zwar widerspricht dieser Fall unseren Voraussetzungen, so daß die Figur nur einen qualitativen Wert hat.

Die Resultate scheinen mir nur bei $r > 10\, a_0 \backsim 5 \cdot 10^{-8}$ cm anwendbar zu sein. Die Überkreuzung von $2s\sigma_u$ mit $2p\pi_u$ kann man also (außer im ersten Falle) schlecht verfolgen. Dagegen sieht man ganz deutlich, wie die Reihenfolge für sehr große Kernabstände in die von Hund angegebene Reihenfolge für große Kernabstände übergeht.

Zum Schluß möchte ich Prof. Hund für die Anregung zu dieser Arbeit und viele wertvolle Ratschläge, Dr. W. Heitler in Göttingen für seine freundliche Unterstützung beim Studium der Quantentheorie und der Fondazione Ugo Fano für die Gewährung eines Stipendiums herzlichst danken.

---

[1]) Beim Li-Atom: $\Delta = 0{,}14$; Be-Atom: Δ zwischen 0,2 und 0,4.

Zur Quantenmechanik der Gasentartung.

Von **A. Landé** in Columbus, Ohio.

(Eingegangen am 19. Dezember 1931.)

Nach Jordan besteht eine Äquivalenz der Wellen im Raume der Besetzungszahlen und im Raume der individuellen Partikel. Es wird gezeigt, daß dies einem zufälligen formalen Umstand im Falle der Fermistatistik zu verdanken ist; in allgemeineren Fällen hängt das Ergebnis dagegen von der speziellen klassischen Ausgangsform der Energiegleichung ab.

§ 1. Ein System von vielen gleichen Materiepartikeln mit verschwindend kleiner gegenseitiger Störung läßt sich auf zwei Weisen quantentheoretisch behandeln: a) durch Wellen $\psi(N_1 N_2 \ldots)$ im Raume der Besetzungszahlen N_k, wobei die N_k von vornherein der Bedingung unterworfen werden, daß sich in einem Zustand k nicht mehr als *eine* Partikel aufhalten darf $(N_k < 2)$; oder b) durch Wellen $\psi(k_1 k_2 \ldots)$ im Zustandsraum der individuellen Partikel (n-te Partikel im Zustand k_n), wobei nachträglich nur die antisymmetrische lineare Kombination der Grundlösungen zugelassen wird.

Die Äquivalenz beider Methoden ist von Jordan[1]) gezeigt worden, bzw. von Dirac[2]) im Falle der Bosestatistik. Es fragt sich nun, ob eine solche Äquivalenz allgemein besteht z. B. in dem Falle, daß man eine *endliche Partikelanzahl größer als 1 in einem Quantenzustand zuläßt.* Neben der Untersuchung einer Vorzugsstellung des Pauliprinzips dürfte diese Frage auch im Hinblick auf die noch unbekannte Statistik im Innern der Atomkerne vielleicht von Interesse sein. Die folgende Rechnung zeigt nun, daß eine Äquivalenz der Wellengleichungen für $\psi(N)$ und für $\psi(k)$ im allgemeinen nicht besteht. Vom formalen Standpunkt aus ist es vielmehr einem Zufall zu verdanken, daß im Falle der Fermistatistik (und Bosestatistik) die beiden äquivalenten Formen der klassischen Energiegleichung auch noch bei der Übersetzung in die Quantentheorie zu gleichen Resultaten führen. Für jede andere Statistik („N_k darf gleich 0, 1, . . ., $Z-1$ sein") hängt das Ergebnis von der speziellen klassischen Ausgangsform der Energiegleichung ab.

§ 2. Wellengleichung für $\psi(N_1 N_2 \ldots)$. Im Anschluß an Jordans „Neubegründung der Quantenmechanik"[3]) suchen wir die Matrizen-

---

[1]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **44**, 473, 1927.
[2]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 243, 1927.
[3]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **44**, 1, 1927.

darstellung kanonischer Größen N_r und Θ_r, wobei die N_r nur die ganzzahligen Werte 0, 1, 2, ..., $Z-1$ kleiner als Z annehmen sollen. Die Matrix $\{N\}^{N'N''}$ bezüglich der Übergänge N' nach N'' ist dann einfach eine Z-reihige Diagonalmatrix mit den Diagonalelementen

$$N' = r \quad \text{mit } r = 0, 1, 2, \ldots, Z-1. \tag{1}$$

Eine beliebige Funktion $S(N_1' N_2' \ldots)$ im Raume der ganzen Zahlen N_r' läßt sich dann entwickeln in der Form

$$S(N_1' N_2' \cdots) = \sum_{\Theta'} T(\Theta_1' \Theta_2' \cdots) \cdot \frac{1}{\sqrt{Z}} \cdot e^{-\frac{2i\pi}{h}(\Theta_1' N_1' + \Theta_2' N_2' + \cdots)} \tag{2}$$

mit den Fourierkoeffizienten $T(\Theta')$ und den „Wellenlängen" h/Θ_r'. Nun gelten aber die Identitäten (Orthogonalitätsrelationen):

$$\sum_{r=0}^{Z-1} \frac{1}{Z} e^{2i\pi r(s'-s'')/Z} = \delta^{s's''},$$

$$\sum_{s=0}^{Z-1} \frac{1}{Z} e^{2i\pi(r'-r'')(s-\text{const})/Z} = \delta^{r'r''}.$$

Wenn man also den N' die Eigenwerte $N' = r = 0, 1, \ldots, Z-1$ zuschreibt, müssen die Θ' die Eigenwerte $h\ (s-\text{const})/Z$ mit $s = 0, 1, \ldots, Z-1$ durchlaufen. Dabei kann man noch const so wählen, daß die Θ' symmetrisch um Null liegen, nämlich

$$\Theta' = \frac{h}{Z}\left(s - \frac{Z-1}{2}\right) \quad \text{mit} \quad s = 0, 1, \cdots, Z-1. \tag{1'}$$

In der Tat werden dann mit Hilfe der Orthogonalitätsrelationen die Fourierkoeffizienten

$$T(\Theta_1' \Theta_2' \cdots) = \sum_{N'=0}^{Z-1} S(N_1' N_2' \cdots) \cdot \frac{1}{\sqrt{Z}} e^{+\frac{2i\pi}{h}(\Theta_1' N_1' + \Theta_2' N_2' + \cdots)} \tag{2'}$$

als Umkehrung von (2).

Aus den Eigenwerten Θ_s' von (1') erhält man die Matrixelemente $\{\Theta_s\}^{N'N''}$ durch die Transformation:

$$\{\Theta_s\}^{N'N''} = \sum_{\Theta'} \Phi^*(\Theta' N') \cdot \Theta_s' \cdot \Phi(\Theta' N'')$$

mit der Transformierenden

$$\Phi(\Theta' N') = \frac{1}{\sqrt{Z}} e^{-\frac{2i\pi}{h}(\Theta_1' N_1' + \Theta_2' N_2' + \cdots)}.$$

Es wird also

$$\{\Theta_s\}^{N'N''} = \sum_{\Theta'} \frac{1}{Z} e^{\frac{2i\pi}{h}[\Theta_1'(N_1' - N_1'') + \cdots]} \cdot \Theta_s'.$$

Wegen der obigen Orthogonalitäten verschwindet dies, wenn $N_r' \neq N_r''$ für $r \neq s$. Beim Übergang N_s' nach N_s'' wird dann

$$\{\Theta_s\}^{N'N''} = \sum_{\omega_s'} \frac{1}{Z} \cdot e^{\frac{2i\pi}{h}\omega_s'(N_s' - N_s'')} \cdot \Theta_s'.$$

Mit Einsetzung von Θ_s' aus (1') ergibt die Summe nach elementarer Rechnung

$$\left.\begin{aligned} \{\Theta_s\}^{N'N''} &= 0 \quad \text{für} \quad N_s' = N_s'' \\ &= \frac{h}{2Zi} \frac{(-1)^{N_s' - N_s''}}{\sin\left[\frac{\pi}{Z}(N_s' - N_s'')\right]} \quad \text{für} \quad N_s' \neq N_s'' \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

als Z-reihige Hermitesche Matrix.

Der Fall $Z = 2$ (Fermistatistik) ist von Jordan behandelt und ergibt

$$\{N_r\}^{N'N''} = \begin{Bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{Bmatrix}, \quad \{\Theta_r\}^{N'N''} = \frac{h}{4i} \begin{Bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{Bmatrix}. \tag{3'}$$

Für $Z = 3$ erhält man wegen $\sin \pi/3 = \sin 2\pi/3 = \frac{1}{2}\sqrt{3}$

$$\{N_r\}^{N'N''} = \begin{Bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{Bmatrix}, \quad \{\Theta_r'\}^{N'N''} = \frac{h}{6i} \begin{Bmatrix} 0 & -2/\sqrt{3} & -2/\sqrt{3} \\ 2/\sqrt{3} & 0 & -2/\sqrt{3} \\ 2/\sqrt{3} & 2/\sqrt{3} & 0 \end{Bmatrix}. \tag{3''}$$

Bei größerem Z sind die Matrixelemente von Θ wegen des Faktors $1/\sin$ im allgemeinen nicht durch rationale Zahlen oder Quadratwurzeln ausdrückbar, sondern *irrationale Zahlen*, wie von der Kreisteilung her bekannt.

Wir gehen nun über zu den Größen

$$b_s = e^{-\frac{2i\pi}{h}\omega_s} \cdot N_s^{1/2} \quad \text{und} \quad b_s^* = N_s^{1/2} e^{+\frac{2i\pi}{h}\omega_s} \tag{4}$$

und benutzen sie für die Schrödingergleichung[1])

$$\left[H + \frac{h}{2i\pi}\frac{\partial}{\partial t}\right]\psi = \left[\sum_{r,s} b_r^* H_{rs} b_s + \frac{h}{2i\pi}\frac{\partial}{\partial t}\right]\psi = 0,$$

die dadurch die Form erhält:

$$\left[\sum_{r,s} H_{rs} \left\{N_r^{1/2}\right\} \left\{e^{-\frac{2i\pi}{h}\omega_r}\right\} \left\{e^{+\frac{2i\pi}{h}\omega_s}\right\} \left\{N_s^{1/2}\right\} + \frac{h}{2i\pi}\frac{\partial}{\partial t}\right] \psi(N_1' N_2' \cdots) = 0. \tag{5}$$

Die Matrixoperationen sind darin wie gewöhnlich definiert durch

$$\{M\} f(N') = \sum_{N''} M^{N'N''} f(N'').$$

---

[1]) P. Dirac, l. c.

Im Fall $Z = 2$ (Fermistatistik) reduziert sich wegen $\sqrt{0} = 0$ und $\sqrt{1} = 1$ die Matrix $\{N_s^{1/2}\}$ auf $\{N_s\}$. Und die unendliche Reihe $\left\{e^{\pm \frac{2i\pi}{h}\Theta_s}\right\}$ reduziert sich, da nach (3′)

$$\left\{\frac{4\Theta}{h}\right\}^2 = \{1\}$$

gilt, auf den *einen* Term

$$\left\{e^{\pm \frac{2i\pi}{h}\Theta}\right\} = \begin{Vmatrix} 0 & \pm i \\ \pm i & 0 \end{Vmatrix}, \tag{5′}$$

so daß (5) in Übereinstimmung mit Jordan für $Z = 2$ lautet:

$$\left[\sum_{r,s} H_{rs} \begin{Vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{Vmatrix}_r \begin{Vmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{Vmatrix}_r \begin{Vmatrix} 0 & +i \\ +i & 0 \end{Vmatrix}_s \begin{Vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{Vmatrix}_s + \frac{h}{2i\pi}\frac{\partial}{\partial t}\right]\psi = 0. \tag{5″}$$

Auch im Fall $Z = 3$ gelingt noch eine Reduktion der unendlichen Reihe für die Exponentialfunktion; nach (3″) ist nämlich hier

$$\left\{\frac{3\Theta}{h}\right\}^3 = \left\{\frac{3\Theta}{h}\right\},$$

so daß man erhält:

$$\left\{e^{\pm \frac{2i\pi}{h}\Theta}\right\} = \{1\} + \left(\mathfrak{Cof}\,\frac{2\pi}{3} - 1\right)\cdot\left\{\frac{3\Theta}{h}\right\}^2 \pm \mathfrak{Sin}\,\frac{2\pi}{3}\cdot\left\{\frac{3\Theta}{h}\right\}. \tag{5‴}$$

Aber dieser Ausdruck enthält die irrationalen Zahlen $\mathfrak{Cof}\,\frac{2\pi}{3}$ und $\mathfrak{Sin}\,\frac{2\pi}{3}$. Wir finden also das Resultat: *Im allgemeinen enthält die Energiematrix* (5) *für* $Z > 2$ *irrationale Zahlen.* Auch ist ihr Bau für größere Z unübersichtlich, da eine Reduktion der unendlichen Reihe für die Exponentialfunktion, wenn überhaupt, jedenfalls nicht durch wenige Glieder möglich ist, wie die Nachrechnung des Falles $Z = 4$ und $Z = 5$ zeigt.

§ 3. Wellengleichung für $\psi(r_1 r_2 \ldots)$. Wir suchen jetzt die Schrödingergleichung im Zustandsraum der individuellen Partikel und können hier fast wörtlich der Untersuchung des Falles $Z = 2$ von Jordan[1]) folgen. Zunächst haben wir

$$\sum_s H(r_1 r_2 \cdots s_1 s_2 \cdots)\,\varphi(s_1 s_2 \cdots) + \frac{h}{2i\pi}\frac{\partial}{\partial t}\varphi(r_1 r_2 \cdots) = 0.$$

Hierin bedeutet $H(r, s)\,\varphi(s) = \sum_s H_{rs}\,\varphi(r)$. Also wird ausführlich

$$\sum_m \sum_{s_m \neq r_m} H_{r_m s_m}\cdot\varphi(r_1 \cdots r_{m-1} s_m r_{m+1} \cdots)$$
$$+ \sum_n H_{r_n r_n}\cdot\varphi(r_1 \cdots) + \frac{h}{2i\pi}\frac{\partial}{\partial t}\varphi(r_1 \cdots) = 0. \tag{6}$$

[1]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **44**, 473, 1927.

Die Grundlösung $\varphi(r_1 r_2 \ldots)$ ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude, die erste Partikel im Zustand r_1, die zweite Partikel im Zustand r_2 usw. anzutreffen. Man kann nun durch lineare Kombination der Grundlösungen leicht Lösungen hinschreiben, welche identisch verschwinden, falls Z und mehr als Z Partikel den gleichen Zustand besetzen. (Für $Z = 2$ ist es die antisymmetrische Kombination.) Bedeuten nun $N_1, N_2, \ldots$ die *Anzahlen* der Partikel im Zustand $1, 2, \ldots$ und ist $\varphi(N_1' N_2' \ldots)$ die zugehörige Wahrscheinlichkeitsamplitude, so wird ein Zusammenhang zwischen $\varphi(r_1 r_2 \ldots)$ und $\varphi(N_1 N_2 \ldots)$ bestehen, nämlich

$$|\varphi(r_1 r_2 \ldots)|^2 = |\varphi(N_1 N_2 \ldots)|^2 : R(N_1 N_2 \ldots), \tag{7}$$

wobei der Faktor R im Falle der Bosestatistik ($Z = \infty$) den Wert $(N_1 + N_2 + \cdots)!/N_1!\,N_2! \ldots$, im Falle der Fermistatistik ($Z = 2$) den Wert 1 hat. Auch für $Z > 2$ wird R stets eine *rationale* Zahl, nämlich eine *Anzahl der Kombinationen* sein. Setzt man (7) in (6) ein, so erhält man eine Gleichung für $\varphi(N_1 N_2 \ldots)$. In fast wörtlicher Übereinstimmung mit Jordan, l. c., kann diese aber geschrieben werden mit Hilfe Z-reihiger Matrizen in der Form

$$\sum_{r,s} H_{rs} \cdot \begin{Vmatrix} 0000\cdot\cdot \\ 1000\cdot\cdot \\ 0100\cdot\cdot \\ 0010\cdot\cdot \\ \cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot \end{Vmatrix}_r \begin{Vmatrix} 0100\cdot\cdot \\ 0010\cdot\cdot \\ 0001\cdot\cdot \\ 0000\cdot\cdot \\ \cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot \end{Vmatrix}_s \cdot \varphi(N_1 N_2 \cdots) + \frac{h}{2i\pi}\frac{\partial}{\partial t}\varphi = 0. \tag{8}$$

Speziell für $Z = 2$ mit zweireihigen Matrizen, beginnend in der oberen linken Ecke, erhält man den von Jordan behandelten Fall der Fermistatistik in Übereinstimmung mit dem Ergebnis (5″) des § 2, so daß hier die Äquivalenz beider Methoden bewiesen ist. Aber schon für $Z = 3$ enthält (8) nur *ganze Zahlen*, dagegen enthielt (5‴) in § 2 *irrationale Zahlen*, und die Ergebnisse der beiden Methoden weichen überhaupt in ihrem ganzen Bau völlig voneinander ab.

Für $Z > 2$ besteht also im allgemeinen keine Äquivalenz der Wellen im Raume der Besetzungszahlen und im Zustandsraum der individuellen Partikel. Die Äquivalenz im Falle der Fermistatistik ist eine Ausnahme, und man sah in § 2, welchem zufälligen formalen Umstand sie zu verdanken ist, nämlich der Reduzierbarkeit der Exponentialmatrix auf *ein* Glied der unendlichen Reihe.

Über das Gültigkeitsgebiet der Bornschen Theorie der Stoßprozesse.

Von **Fritz Distel** in Tübingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Dezember 1931.)

Die Konvergenz des Bornschen Verfahrens wird untersucht und für den Stoß von α-Teilchen gegen ein Atom der Wirkungsquerschnitt in zweiter Näherung berechnet. Maßgebend für die Konvergenz ist die *Geschwindigkeit* (*nicht* die *Wellenlänge*) der Teilchen. Die Konvergenz ist schlecht für α-Teilchen, besser für schnelle Elektronen. Es wird gezeigt, daß es genügt, die *elastische* Streuung der α-Teilchen am Potentialfeld des Atoms zu betrachten, die Polarisation des Atoms durch das α-Teilchen kann vernachlässigt werden.

§ 1. Einleitung. Die wellenmechanische Theorie des Stoßes zweier Punktladungen mit Coulombscher Wechselwirkung läßt sich bekanntlich exakt durchführen und bestätigt in Strenge das von Rutherford auf Grund der klassischen Mechanik aufgestellte Verteilungsgesetz[1]). Dagegen muß der Zusammenstoß einer geladenen Partikel mit einem neutralen Atom als Störungsproblem mit Hilfe eines von Born[2]) entwickelten Verfahrens sukzessiver Approximation behandelt werden. Als nullte Näherung für die Eigenfunktion des Gesamtsystems kann einfach das Produkt der Eigenfunktionen von Atom und Partikel bei gegenseitiger unendlicher Entfernung genommen werden; die hieraus gewonnene erste Näherung der Eigenfunktion wurde zur Deutung vieler beim Durchgang geladener Korpuskeln durch Materie auftretenden Erscheinungen herangezogen[3]). Das ist natürlich nur solange sinnvoll, als man sicher ist, daß der durch Vernachlässigung der höheren Näherungen begangene Fehler klein ist gegenüber der ersten Näherung. Die Untersuchung, unter welchen Bedingungen dies der Fall ist, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

In der Optik liefert bekanntlich die Behandlung der Beugung nach dem Huygensschen Prinzip *dann* gute Ergebnisse, wenn die Wellenlänge klein ist gegenüber den Abmessungen des Streuzentrums. Man ist geneigt, von dem mechanischen Analogon, der Bornschen Methode, ein entsprechendes

---

[1]) W. Gordon, ZS. f. Phys. **48**, 180, 1928; G. Temple, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 342, 1928.

[2]) M. Born, ZS. f. Phys. **37**, 863, 1926; **38**, 803, 1926.

[3]) Vgl. z. B. M. Born, Göttinger Nachrichten 1926, S. 146; W. Elsasser, ZS. f. Phys. **45**, 522, 1926; H. Bethe, Ann. d. Phys. **5**, 325, 1930; N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 658, 1930; Proc. Cambridge Phil. Soc. **25**, 304, 1929.

Verhalten zu erwarten, d. h. gute Konvergenz dann, wenn die Wellenlänge klein ist gegenüber den Abmessungen des streuenden Atoms. Bei der Durchrechnung des Problems kommt man jedoch zu dem Ergebnis, daß nicht die *Wellenlänge* (d. h. der Impuls) der Korpuskel, sondern ihre *Geschwindigkeit* für die Konvergenz maßgebend ist, derart, daß streng-genommen Konvergenz nur dann zu erwarten ist, wenn die Primär-geschwindigkeit der Korpuskel groß ist gegenüber der Bohrschen Geschwindigkeit der schnellsten Elektronen des streuenden Atoms.

Wir wollen versuchen, dieses Resultat ohne Rechnung zu verstehen: Die erste Näherung des Bornschen Verfahrens beruht auf der Annahme, daß die Wellenfunktion der stoßenden Partikel innerhalb des Atoms genau dieselbe Form besitzt wie in unendlicher Entfernung von diesem. Damit also die Streuwelle erster Näherung die Verhältnisse richtig wiedergibt, muß ihre Amplitude innerhalb des Atoms klein sein gegenüber der Amplitude der Primärwelle — andernfalls wird die Streuwelle zweiter Ordnung wieder von gleicher Größe werden wie die erster Ordnung usw.[1]). Dies Kriterium für die Brauchbarkeit der ersten Bornschen Näherung ist zuerst von Mott angegeben worden[2]). Es ist aber nicht ganz eindeutig, denn die Amplitude der gestreuten Welle nimmt etwa wie $1/r$ mit wachsender Entfernung des Aufpunktes vom Atomkern ab, die der Primärwelle ist konstant. Wo sollen also die Amplituden verglichen werden? Vergleicht man sie am Rande des Atoms, also etwa in einer Entfernung a (= Wasserstoffradius) vom Kern, so hat man ungefähr[3])

$$\frac{\psi_1}{\psi_0} = \frac{\text{Amplitude der gestreuten Welle}}{\text{Amplitude der Primärwelle}} \approx \frac{Ze^2}{Mv^2 a}$$

$$= \frac{Z \cdot \text{Ionisierungsspannung des Wasserstoffs}}{\text{Kinetische Energie der Partikel}}.$$

---

[1]) Es liegen etwa die gleichen Verhältnisse vor wie in der Theorie des Brechungsindex: Fällt Licht auf ein dichtes Medium, z. B. Wasser, so senden die Wasserdipole Streuwellen aus, deren Amplitude von gleicher Größenordnung ist wie die des Primärlichtes. Man muß darum berücksichtigen, daß jeder Wasserdipol vom Primärlicht *plus* dem Streulicht der anderen Dipole angeregt wird und dies führt bekanntlich auf die Lorenz-Lorentzsche Formel $\frac{n^2-1}{n^2+1} = \cdots$. Nur wenn die Streuung selbst klein ist (Brechungsindex nahezu 1), kommt man mit der Streuwelle erster Ordnung aus, die direkt aus dem Primärlicht entsteht, und hat dann statt der Lorenz-Lorentzschen Formel $n^2 - 1 = \cdots$.

[2]) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 664, 1930.

[3]) Nach N. F. Mott, l. c. S. 664, Gleichung (9).

Es müßte also die kinetische *Energie* der Partikel eine gewisse Grenze überschreiten. Daß es auf die Energie ankommt, wäre an sich plausibel, denn in die Rutherfordsche Streuformel geht ja auch die Energie der Partikel ein. Aber offenbar stimmt dieses Kriterium mit keinem der beiden früheren überein; es ist vielmehr (für α-Teilchen)[1]) *strenger* als das, was wir zuerst aus der Analogie mit der Optik vermutet haben (Wellenlänge klein gegen Atomdurchmesser), aber *weniger streng* als das, was aus der genauen Rechnung herauskommt (Geschwindigkeit höher als die Bohrsche Geschwindigkeit der Elektronen des streuenden Atoms). Auf das *richtige* Kriterium kommt man dagegen, wenn man die Amplituden von gestreuter und Primärwelle im Abstand einer Wellenlänge vom Atomkern vergleicht; dort ist

$$\frac{\psi_1}{\psi_0} = \frac{Ze^2}{Mv^2 h/Mv} = \frac{Ze^2}{hv} = \frac{Z}{2\pi}\frac{u}{v}, \tag{1}$$

wobei $u = \dfrac{2\pi e^2}{h} = \dfrac{c}{137}$ die Geschwindigkeit eines Elektrons auf der innersten Bohrschen Bahn des Wasserstoffatoms ist.

Noch plausibler läßt sich die Sache vielleicht machen, wenn man an die Streuung durch ein reines Coulombfeld denkt. Dann gibt es gar keine ausgezeichnete Länge außer der Wellenlänge der stoßenden Partikel $\lambda = \dfrac{2\pi}{k}$. Es liegt darum nahe, in der Schrödingergleichung

$$\Delta\psi + \frac{2M}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)\psi = 0$$

($\hbar = h/2\pi$) alle Längen relativ zur Wellenlänge zu messen, d. h. statt x, y, z, r die dimensionslosen Größen kx, ky, kz, $kr = \varrho$ einzuführen $\left(k^2 = \dfrac{2m}{\hbar^2}E\right)$. Dann bekommt man nach Division mit k^2

$$\Delta\psi + \left(1 + \frac{2MZe^2}{\hbar^2 k\varrho}\right)\psi = 0$$

und wegen $\dfrac{2Me^2}{\hbar^2 k} = \dfrac{e^2}{\hbar}\dfrac{2M}{\hbar k} = 2\dfrac{u}{v}$

$$\Delta\psi + \left(1 + 2\frac{u}{v}\frac{1}{\varrho}\right)\psi = 0. \tag{2}$$

Von der Differentialgleichung der kräftefreien Bewegung unterscheidet sich (2) durch ein Glied proportional u/v, und wenn man ψ in eine Reihe

[1]) Für *Elektronen* sind alle drei Kriterien äquivalent.

entwickelt, deren erstes Glied die Eigenfunktion der kräftefreien Bewegung $\psi_0 = e^{iz}$ ist, so werden die weiteren Glieder eine Reihe in u/v bilden. Daran wird sich nichts Wesentliches ändern, wenn das Coulombfeld sich über ein Gebiet von vielen Wellenlängen Durchmesser erstreckt und außerhalb dieses Gebietes rasch zu Null abfällt, wie es der Streuung der α-Teilchen entspricht. Jede solche Ableitung mag allerdings etwas willkürlich erscheinen — aber das beweist nur, daß es notwendig ist, die Berechnung der nächsten Näherung wirklich auszuführen.

Wir wollten in dieser Arbeit aber nicht bloß zeigen, daß die Reihe der Bornschen Approximationen nach Potenzen von u/v fortschreitet. Vielmehr kam es uns auch darauf an, zu untersuchen, ob nicht die sehr kurze Wellenlänge der α-Strahlen (im Vergleich zu Elektronen gleicher Geschwindigkeit) doch Vorteile für die Berechnung der Streuung mit sich bringt. Das ist in der Tat der Fall: Man darf anscheinend für die α-Teilchenstreuung das Atom in sehr guter Näherung durch ein statisches Potentialfeld ersetzen und braucht der „Polarisation" der Elektronenhülle durch das α-Teilchen keine Rechnung zu tragen. Bei Elektronenstreuung dagegen ist der Einfluß der Polarisation offenbar von derselben Größenordnung, wie die Streuwelle zweiter Näherung überhaupt. Durch die Untersuchung des Einflusses der Polarisation auf die α-Teilchenstreuung geht die vorliegende Arbeit hinaus über eine Behandlung desselben Themas durch Chr. Møller, die während der Fertigstellung dieser Arbeit erschien[1]). Møller kommt auch zu unserem Resultat, daß die Bornschen Näherungen eine Potenzreihe in u/v bilden, doch ist seine Schlußweise (auch abgesehen von der Vernachlässigung der Polarisation) nicht ganz korrekt. Er berücksichtigt nämlich nicht, daß physikalische Bedeutung nicht der *Wellenfunktion*, sondern nur der *Streuintensität* zukommt. Das Verhältnis von zweiter zu erster Näherung der *Streuintensität* wird aber (s. § 4) durch Interferenz der Streuwellen verschiedener Näherungen wesentlich kleiner als das Quadrat des Amplitudenverhältnisses der Wellenfunktionen zweiter und erster Näherung, welches Møller seinen Schlüssen zugrunde gelegt hat.

§ 2. Lösung der Wellengleichung. Als besonders geeignet zu unserer Untersuchung empfiehlt sich die Methode der Variation der Konstanten. Sie biete den Vorteil, daß sie bei gegebenem Anfangszustand (für $t = 0$ z. B.) den Zustand des Systems für $t > 0$ *eindeutig* bestimmt, während bei der Behandlung des Problems nach der stationären Methode eine Willkür

[1]) Chr. Møller, ZS. f. Phys. **66**, 513, 1930.

auftritt[1]), die durch die Erfüllung einer besonderen Randbedingung aufgehoben werden muß. Zur Erklärung der Bezeichnungsweise sei gestattet, die wohlbekannte Berechnung der ersten Näherung hier kurz zu wiederholen.

Bevor die Wechselwirkung zwischen Atom und Partikel wirksam wird, sei das System in seinem Grundzustand; die Eigenfunktion ist dann, wenn in üblicher Weise auf Strom Eins (ein einfallendes Teilchen geht pro Zeiteinheit durch die Flächeneinheit) normiert wird:

$$u(0) = \frac{1}{\sqrt{v_0}} e^{i(\mathfrak{R}_0, \mathfrak{R})} \psi(\zeta_0, \mathfrak{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} W_0 t} = \frac{(2\pi)^{3/2}}{v_0^{1/2}} \chi(\mathfrak{R}_0, \zeta_0). \tag{3}$$

Dabei ist $\mathfrak{R}_0 = \frac{1}{\hbar} \mathfrak{p}_0 = \frac{M}{\hbar} \mathfrak{v}_0$, $\mathfrak{p}_0$ = Impuls, $\mathfrak{v}_0$ = Geschwindigkeit der Partikel vor dem Stoß, M = effektive Masse $= \frac{M_{\text{Atom}} \cdot M_{\text{Partikel}}}{M_{\text{Atom}} + M_{\text{Partikel}}}$. ζ repräsentiert den Zustand des Atoms (insbesondere ζ_0 den Grundzustand), $\mathfrak{r}$ die Koordinaten der Atomelektronen. $\mathfrak{R}$ ist der Ortsvektor der Partikel; alle Koordinaten und Geschwindigkeiten werden relativ zum Atomkern gemessen.

$$W_0 = E(\zeta_0) + \frac{\hbar^2}{2M} K_0^2 \tag{4}$$

ist die Gesamtenergie.

Zur Zeit $t = 0$ beginnt die Wechselwirkung

$$V = e^2 z Z \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{Z} \sum_{j=1}^{Z} \frac{1}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{r}_j|} \right) \tag{5}$$

(eZ = Ladung des Atomkerns, ez = Ladung der Partikel; j numeriert die Atomelektronen). Man entwickelt die Wellenfunktion

$$u(t) = \sum_{\zeta} \int d\mathfrak{R} (\mathfrak{R}\zeta|) \chi(\mathfrak{R}, \zeta) \tag{6}$$

---

[1]) Vgl. P. A. M. Dirac, Priciples of Quantum Mechanics, S. 186. Die dort auftretende Funktion $\lambda(\chi, \omega, \alpha')$ muß bestimmt werden durch die Forderung, daß in großem Abstand vom streuenden Atom nur ausstrahlende Wellen auftreten dürfen. Diese Willkür in der Lösung, die noch die Erfüllung einer besonderen Randbedingung ermöglicht, erscheint immer bei der Behandlung eines „Problems des kontinuierlichen Spektrums" nach der stationären Methode, vgl. z. B. die Untersuchungen am Photoeffekt bei A. Sommerfeld u. G. Schur, Ann. d. Phys. **4**, 409, 1930; H. Bethe, ebenda S. 433. Hier ist, um der Ausstrahlungsbedingung zu genügen, die Wahl eines bestimmten unter zwei möglichen Integrationswegen nötig; diese Wahl ist der Bestimmung des Diracschen λ äquivalent.

nach den „ungestörten Eigenfunktionen des Systems"

$$\chi(\mathfrak{R},\zeta) = (2\pi)^{-3/2} e^{i(\mathfrak{R},\mathfrak{R})} \psi(\zeta,\mathfrak{r})\, e^{-\frac{i}{\hbar} W t}. \tag{7}$$

Die $\sum_\zeta$ in (6) geht über alle Zustände des Atoms, in kontinuierlichen Gebieten als Integration; $d\mathfrak{R} = dK_x\, dK_y\, dK_z$. Die Entwicklungskoeffizienten $(\mathfrak{R}\zeta|)$ genügen der Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(\mathfrak{R}\zeta|) = \sum_{\zeta'} \int d\mathfrak{R}'\, (\mathfrak{R}\zeta|V|\mathfrak{R}'\zeta')(\mathfrak{R}'\zeta'|) \tag{8}$$

mit

$$(\mathfrak{R}\zeta|V|\mathfrak{R}'\zeta') = \int \chi^*(\mathfrak{R},\zeta)\, V\, \chi(\mathfrak{R}'\zeta')\, d\mathfrak{R}\, d\mathfrak{r}. \tag{9}$$

* bedeutet konjugiert komplex, $d\mathfrak{r} = \prod_j d\mathfrak{r}_j$, $d\mathfrak{r} = dx\, dy\, dz$, $d\mathfrak{R} = dX\, dY\, dZ$.

(8) wird durch sukzessive Approximation gelöst:

$$(\mathfrak{R}\zeta|) = \sum_{\nu=0}^{\infty} (\mathfrak{R}\zeta|\nu). \tag{10}$$

Durch Vergleich mit (3) und (6) sieht man, daß

$$(\mathfrak{R}\zeta|)_{t=0} = (\mathfrak{R}\zeta|0) = \delta_{\zeta\zeta_0}\, \delta(\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_0)\, \frac{(2\pi)^{3/2}}{v_0^{1/2}}. \tag{3a}$$

Wir führen statt (9) die dimensionslose und zeitunabhängige Größe

$$(\mathfrak{R}\zeta|U_1|\mathfrak{R}'\zeta') = \frac{2\pi^2\alpha^2}{e^2 zZ}\, (\mathfrak{R}\zeta|V|\mathfrak{R}'\zeta')\, e^{\frac{i}{\hbar}(W'-W)t} \tag{11}$$

$$= \frac{\alpha^3}{4\pi} \int e^{i(\mathfrak{R}'-\mathfrak{R},\,\mathfrak{R})}\, d\mathfrak{R} \int \psi^*(\zeta,\mathfrak{r}) \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{Z}\sum_j \frac{1}{|\mathfrak{R}-\mathfrak{r}_j|}\right) \psi(\zeta',\mathfrak{r})\, d\mathfrak{r}$$

$$= \frac{\alpha^2}{|\mathfrak{R}-\mathfrak{R}'|^2} \int \psi^*(\zeta,\mathfrak{r}) \left(1 - \frac{1}{Z}\sum_j e^{i(\mathfrak{R}'-\mathfrak{R},\,\mathfrak{r}_j)}\right) \psi(\zeta',\mathfrak{r})\, d\mathfrak{r} \tag{12}[1]$$

ein $\left(\alpha = \frac{1}{a} = \frac{me^2}{\hbar^2} = \text{reziproker Wasserstoffradius}, m = \text{Elektronenmasse}\right)$, sowie die Abkürzung

$$g = \frac{e^2}{\hbar v}\frac{zZ}{2} = \frac{u}{v_0}\frac{zZ}{2} = \frac{c\cdot zZ}{274\cdot v_0} \tag{13}$$

[1]) Siehe H. Bethe, Ann. d. Phys. **5**, 325, 1930; § 4 (im folgenden als „Bethe" zitiert).

$\left(u = \frac{e^2}{\hbar} = \text{Geschwindigkeit des Elektrons in der innersten Bohrschen Bahn des Wasserstoffatoms} = \frac{c}{137},\ c = \text{Lichtgeschwindigkeit}\right)$. Dann wird aus (8)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(\mathfrak{R}\zeta|\nu) = \frac{\hbar v_0}{\pi^2 a^2} g \sum_{\zeta'} \int d\mathfrak{R}' (\mathfrak{R}\zeta|U_1|\mathfrak{R}'\zeta')(\mathfrak{R}'\zeta'|\nu-1) e^{\frac{i}{\hbar}(W-W')t}. \quad (14)$$

Für die erste Näherung folgt mit Rücksicht auf (3a) unmittelbar

$$(\mathfrak{R}\zeta|1) = \sqrt{\frac{8v_0}{\pi}} \frac{\hbar}{a^2} g (\mathfrak{R}\zeta|U_1|\mathfrak{R}_0\zeta_0) \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(W-W_0)t} - 1}{W_0 - W}. \quad (15)$$

Zur Berechnung der höheren Näherungen ist es vorteilhaft, im $\mathfrak{R}'$-Raum Polarkoordinaten, etwa mit $\mathfrak{R}_0$ als Achse, einzuführen:

$$d\mathfrak{R}' = K'^2 dK' \sin\vartheta' d\vartheta' d\varphi' = K'^2 dK' d\omega'$$

und von dK' zu dW' überzugehen, weil wir späterhin über einen gewissen Energiebereich ΔW in der Umgebung von W_0 zu integrieren haben. Wegen

$$W' = E(\zeta') + \frac{\hbar^2}{2M} K'^2$$

wird dann

$$d\mathfrak{R}' = \frac{M}{\hbar^2} K' dW' d\omega' \quad (16)$$

und mit Rücksicht auf $K_0 = \frac{1}{\hbar} M v_0$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(\mathfrak{R}\zeta|\nu) =$$

$$= \frac{K_0^2}{a^2 \pi^3} g \sum_{\zeta'} \int dW' \int d\omega' \frac{K'}{K_0} (\mathfrak{R}\zeta|U_1|\mathfrak{R}'\zeta')(\mathfrak{R}'\zeta'|\nu-1) e^{\frac{i}{\hbar}(W-W')t}. \quad (17)$$

Wir behaupten nun

$$(\mathfrak{R}\zeta|\nu) = \sqrt{\frac{8v_0}{\pi}} \frac{\hbar}{a^2} g^\nu (\mathfrak{R}\zeta|U_\nu|\mathfrak{R}_0\zeta_0) \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(W-W_0)t} - 1}{W_0 - W} \quad (18)$$

für alle Endzustände $\mathfrak{R}\zeta$, für die der Energiezusatz $W = W_0$ annähernd erfüllt ist — nur unter dieser Bedingung nimmt ja die rechte Seite von (18) bei großem t beträchtliche Werte an. Dabei ist

$$(\mathfrak{R}\zeta|U_\nu|\mathfrak{R}_0\zeta_0) = \frac{K_0^2}{\pi i a^2} \sum_{\zeta'} \int d\omega' \frac{K'}{K_0} (\mathfrak{R}\zeta|U_1|\mathfrak{R}'\zeta')(\mathfrak{R}'\zeta'|U_{\nu-1}|\mathfrak{R}_0\zeta_0), \quad (19)$$

wo $\mathfrak{R}'$ so zu wählen ist, daß auch für den Zwischenzustand $\mathfrak{R}'\zeta'$ der Energiesatz gilt. Den Beweis führen wir durch Induktion. Für $\nu = 1$ ist (18)

offenbar richtig; wir nehmen die Gültigkeit von (18) und (19) für $\nu - 1$ an und führen den Operator

$$\Omega = \sqrt{\frac{8 v_0}{\pi}} \frac{\hbar}{\alpha^2} g^2 \frac{K_0^2}{\alpha^2 \pi^2} \sum_{\zeta'} \int dW' \int d\omega' \frac{K'}{K_0} (\mathfrak{R}\zeta | U_1 | \mathfrak{R}'\zeta') (\mathfrak{R}'\zeta' | U_{\nu-1} | \mathfrak{R}_0 \zeta_0)$$

in (17) ein. Dann integrieren wir nach t

$$(\mathfrak{R}\zeta | \nu) = \Omega \left\{ \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(W - W_0)t} - 1}{(W_0 - W')(W_0 - W)} = \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(W - W')t} - 1}{(W_0 - W')(W' - W)} \right\}$$

$$= \Omega \left\{ \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(W - W_0)t}}{(W_0 - W)} \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(W_0 - W')t} - 1}{W' - W_0} - \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(W - W')t} - 1}{(W_0 - W)(W' - W)} \right\}$$

und führen schließlich die in Ω steckende Integration über W' aus[1]). Sie erstreckt sich über ein Intervall $\Delta W' \gg \hbar/t$ um die Resonanzstellen $W' = W_0$ und $W' = W$ und gibt

$$(\mathfrak{R}\zeta | \nu) = \sqrt{\frac{8 v_0}{\pi}} \frac{\hbar}{\alpha^2} g^2 \frac{K_0^2}{\pi i \alpha^2} \sum_{\zeta'} \int d\omega' \frac{1}{W_0 - W} \left\{ e^{\frac{i}{\hbar}(W - W_0)t} f(W_0) - f(W) \right\},$$

wo

$$f(W) = \frac{K'(W)}{K_0} (\mathfrak{R}\zeta | U_1 | \mathfrak{R}'(W)\zeta') (\mathfrak{R}'(W)\zeta' | U_{\nu-1} | \mathfrak{R}_0 \zeta_0)$$

eine — im Verhältnis zu der Exponentialfunktion — langsam veränderliche Funktion von W ist. Wir dürfen für $W \approx W_0$ $f(W)$ durch $f(W_0)$ ersetzen, womit ersichtlich (18), (19) bewiesen ist.

Um (19) noch vorteilhafter zu schreiben, definieren wir den dimensionslosen Vektor

$$\mathfrak{q}' = \frac{\mathfrak{R}_0 - \mathfrak{R}'}{2\alpha}, \tag{20}$$

$$|\mathfrak{q}'|^2 = q'^2 = \frac{1}{4\alpha^2} (K_0^2 + K'^2 - 2 K_0 K' \cos \vartheta'), \tag{20 a}$$

$$K_0 K' d\omega' = K_0 K' \sin \vartheta' \, d\vartheta' \, d\varphi' = 2\alpha^2 \, d q'^2 \, d\varphi' \tag{20 b}$$

und finden

$$(\mathfrak{R}'\zeta' | U_1 | \mathfrak{R}''\zeta'') = \frac{1}{4 |\mathfrak{q}' - \mathfrak{q}''|^2} \varepsilon (\zeta' | \zeta''; \mathfrak{q}' - \mathfrak{q}'')$$

$$= U_1 (\zeta' | \zeta''; \mathfrak{q}' - \mathfrak{q}'', \tag{21}$$

$$\varepsilon (\zeta' | \zeta''; \mathfrak{q}' - \mathfrak{q}'') = \int \psi^* (\zeta', \mathfrak{r}) \left(1 - \frac{1}{Z} \sum_j e^{2i\alpha(\mathfrak{q}' - \mathfrak{q}'', \mathfrak{r}_j)} \right) \psi (\zeta'', \mathfrak{r}) \, d\mathfrak{r}. \tag{22}$$

---

[1]) Die Stellen $W' = W_0$ und $W' = W$ sind hier keineswegs singulär, wie dies bei der stationären Behandlung der Fall ist. Vgl. die Anmerkung S. 789.

Schreiben wir endlich für Übergänge aus dem Grundzustand vereinfachend

$$U_\nu(\zeta, \mathfrak{q}) = (\mathfrak{R}\zeta \mid U_\nu \mid \mathfrak{R}_0\zeta_0) = U_\nu(\zeta \mid \zeta_0; \mathfrak{q}),$$

so folgt aus (19) und (21)

$$U_\nu(\zeta, \mathfrak{q}) = \frac{2}{\pi i} \sum_{\zeta'} \int_{\underline{q'^2}}^{\overline{q'^2}} dq'^2 \int_0^{2\pi} d\varphi' U_{\nu-1}(\zeta' \mathfrak{q}') U_1(\zeta \mid \zeta'; \mathfrak{q} - \mathfrak{q}'). \quad (23)$$

Wir haben noch über die Integrationsgrenzen für q zu sprechen: Ist $\zeta' = \zeta_0$, also der Zwischenzustand der Grundzustand, so sind $\underline{q'} = 0$ und $\overline{q'} = K/\alpha$ die Grenzen [vgl. (20a) für $K' = K_0$]. Ist ein angeregter Zustand Zwischenzustand, so ist die untere Grenze[1])

$$q' = \frac{M}{\hbar^2 \alpha K_0} (E(\zeta') - E(\zeta_0)) \approx \frac{u}{v_0} \quad (24)$$

sehr klein für normale α-Strahlgeschwindigkeiten[2]) und kann für alle unsere späteren Rechnungen (§ 5) durch Null ersetzt werden. Die obere Grenze hängt von $E(\zeta')$ ab; wir werden aber später die Reihenfolge der Integration über q' und der Summation über die Atomzustände ζ' vertauschen und wollen infolgedessen die maximale Energie $E(\zeta)$ angeben, die bei festem q' möglich ist. Zunächst folgt aus (20a) für die Wellenzahl der Partikel im Zwischenzustand

$$K' = K_0 \cos\vartheta' \pm \sqrt{4\alpha^2 q'^2 - K_0^2 \sin^2\vartheta'}$$

Fig. 1.

(Der Sinn des doppelten Vorzeichens der Wurzel wird durch die nebenstehende Fig. 1 erläutert.)

Das Minimum von K' ergibt sich für $\vartheta' = 0$, wenn das negative Vorzeichen der Wurzel gewählt wird:

$$K'_{\min} = K_0 - 2\alpha q',$$

und die dem Atom zugeführte maximale Anregungsenergie ist dann

$$E(q') = E(\zeta') - E(\zeta_0) = \frac{\hbar^2}{2M}(K_0^2 - K'^2)$$

$$= 2\frac{\hbar^2}{M}\alpha q'(K_0 - \alpha q') \approx 2\frac{\hbar^2}{M}\alpha K_0 q' = 2mu v_0 q'. \quad (25)$$

---

[1]) Vgl. H. Bethe, l. c. § 4, Gleichung (17). Zu beachten ist, daß unser q gleich $^1/_2\,\alpha$ mal dem von Bethe ist.

[2]) Besonders verglichen mit *den* Werten von q, die beobachtbaren Ablenkungswinkeln entsprechen und die wegen $q = \frac{\bar{k}}{\alpha}\sin\frac{\vartheta}{2}$ (für elastische Stöße) von der Größenordnung $K/\alpha \approx 10^4$ sind.

§ 3. Wirkungsquerschnitte. Es ist jetzt leicht, den „differentiellen Wirkungsquerschnitt" (Streukoeffizienten) $d\Phi(\zeta,\omega)$ für solche Stöße anzugeben, die das Atom vom Zustand ζ_0 (Grundzustand) zum Zustand ζ überführen und bei denen die Partikel in das Raumwinkelelement $d\omega$ gestreut wird. Wegen der Kohärenz der $(\mathfrak{R}\zeta \mid \nu)$ findet man in bekannter Weise[1]):

$$d\Phi(\zeta,\omega) = \frac{M}{\hbar^2} K\, d\omega \frac{d}{dt}\int |(\mathfrak{R}\zeta|)|^2\, dW$$

$$= \frac{8 v_0}{\pi}\left(\frac{\hbar}{\alpha^2}\right)^2 \frac{M}{\hbar^2} 2K\, d\omega \frac{d}{dt}\int \frac{1-\cos\frac{W_0-W}{\hbar}t}{(W_0-W)^2}\, dW \sum_{\tau=2}^{\infty} g^\tau S_\tau(\zeta,\omega)$$

$$= \frac{16 K K_0}{\alpha^4}\, d\omega \sum_{\tau=2}^{\infty} g^\tau S_\tau(\zeta,\omega), \tag{26}$$

$$S_\tau(\zeta,\omega) = \sum_{\lambda=1}^{\tau-1} (\mathfrak{R}\zeta|U_\lambda|\mathfrak{R}_0\zeta_0)\,(\mathfrak{R}\zeta|U_{\tau-\lambda}|\mathfrak{R}_0\zeta_0)^*. \tag{27}$$

Definiert man analog

$$S_\tau(\zeta,q) = \sum_{\lambda=1}^{\tau-1} U_\lambda(\zeta,q)\, U^*_{\tau-\lambda}(\zeta,q), \tag{27a}$$

so folgt nach Integration über φ

$$d\Phi(\zeta,q) = \frac{64\pi}{\alpha^2}\, dq^2 \sum_{\tau=2}^{\infty} g^\tau S_\tau(\zeta,q)\ ^2). \tag{26a}$$

Wir zeigen jetzt, daß für ungerade τ S_τ durch Interferenz der U_λ verschwindet. Ersetzt man zunächst die Koordinaten $\mathfrak{r}_j$ aller Elektronen eines beliebigen Atoms durch $-\mathfrak{r}_j$, d. h. nimmt man eine Inversion am Kern vor, so multipliziert sich die Eigenfunktion mit einer Konstanten $\sigma(\zeta)$, und $\sigma(\zeta)$ ist bekanntlich[3]) $+1$ oder -1, je nachdem ob ζ ein „positiver" oder „negativer" Zustand des Atoms ist. Es folgt

$$\left.\begin{aligned}
\varepsilon(\zeta'|\zeta'';\mathfrak{q}) &= \int \psi^*(\zeta',\mathfrak{r})\left(1-\frac{1}{Z}\sum_j e^{2i\alpha(\mathfrak{q},\mathfrak{r}_j)}\right)\psi(\zeta'',\mathfrak{r})\, d\mathfrak{r} \\
&= \sigma(\zeta')\sigma(\zeta'')\int \psi^*(\zeta'\mathfrak{r})\left(1-\frac{1}{Z}\sum_j e^{-2i\alpha(\mathfrak{q},\mathfrak{r}_j)}\right)\psi(\zeta'',\mathfrak{r})\, d\mathfrak{r} \\
&= \sigma(\zeta')\sigma(\zeta'')\,\varepsilon^*(\zeta''|\zeta';\mathfrak{q}).
\end{aligned}\right\} \tag{28}$$

[1]) Vgl. P. A. M. Dirac, Principles of Quantum Mechanics, S. 169.

[2]) (26) gibt den differentiellen Wirkungsquerschnitt für Teilchen, die in das Raumwinkelelement $d\omega$ gestreut werden, (26a) für solche, die eine Impulsänderung zwischen $2\alpha\hbar q$ und $2\alpha\hbar(q+dq)$ erleiden.

[3]) E. Wigner, ZS. f. Phys. **43**, 624, 1927.

Beziehen wir ferner die Eigenfunktionen des Atoms auf ein Polarkoordinatensystem mit beliebiger im Raum fester Achse, so ist

$$\psi(\zeta) = e^{i m \varphi_j} \chi(r_j, \vartheta_j; r_i, \vartheta_i; \varphi_i - \varphi_j), \tag{29}$$

wo $\hbar m$ der Drehimpuls des Atoms um die feste Achse ist und χ von φ_j selbst nicht mehr abhängt, sondern nur noch von der Differenz der Azimute verschiedener Elektronen. Hat nun der Vektor $\mathfrak{q}$ in unserem System die Polarkoordinaten q, Θ, Φ, so bleibt

$$(\mathfrak{q}, \mathfrak{r}_j) = q r_j [\cos\Theta \cos\vartheta_j + \sin\Theta \sin\vartheta_j \cos(\varphi_j - \Phi)] = q r_j \cos\tau$$

ungeändert bei einer Spiegelung des Atoms an der Ebene $\varphi = \Phi$, deren analytischer Ausdruck der Ersatz sämtlicher $\varphi_i - \Phi$ durch $\Phi - \varphi_i$ ist (für $i = j$ wie auch für $i \neq j$). Dabei geht χ in den konjugiert komplexen Wert über und es wird

$$\begin{aligned}
&\int \psi^*(\zeta', \mathfrak{r}) e^{2 i \alpha (\mathfrak{q}, \mathfrak{r}_j)} \psi(\zeta'', \mathfrak{r}) d\mathfrak{r} \\
&= e^{i(m'' - m')\Phi} \int e^{2 i \alpha q r_j \cos\tau} e^{i m''(\varphi_j - \Phi)} \chi(\zeta'') e^{-i m'(\varphi_j - \Phi)} \chi^*(\zeta') d\mathfrak{r} \\
&= e^{2 i (m'' - m')\Phi} \int \psi^*(\zeta'') e^{2 i \alpha (\mathfrak{q}, \mathfrak{r}_j)} \psi(\zeta') d\mathfrak{r}
\end{aligned}$$

und daraus

$$\varepsilon(\zeta' | \zeta''; \mathfrak{q}) = e^{2 i (m'' - m')\Phi} \varepsilon(\zeta'' | \zeta'; \mathfrak{q}). \tag{30}$$

Führen wir noch den Wert von ε für $\Phi = 0$ ein:

$$\varepsilon(\zeta' | \zeta''; \mathfrak{q}; 0 = e^{i(m' - m'')\Phi} \varepsilon(\zeta' | \zeta''; \mathfrak{q}, \Phi); \tag{31}$$

so gilt ersichtlich

$$\varepsilon(\zeta' | \zeta''; \mathfrak{q}; 0) = \varepsilon(\zeta'' | \zeta'; \mathfrak{q}; 0) \tag{30a}$$

und mit Hilfe von (28)

$$\varepsilon(\zeta' | \zeta''; \mathfrak{q}; 0) = \sigma(\zeta') \sigma(\zeta'') \varepsilon^*(\zeta' | \zeta''; \mathfrak{q}; 0). \tag{32}$$

Das heißt: $\varepsilon(\zeta' | \zeta''; \mathfrak{q}; 0)$ ist reell oder rein imaginär, je nachdem, ob der Übergang zwischen zwei Zuständen des Atoms mit gleicher oder entgegengesetzter Symmetrie gegenüber Inversion erfolgt. Bis auf den Faktor $e^{i(m'' - m')\Phi}$ gilt dasselbe natürlich auch von $\varepsilon(\zeta' | \zeta''; \mathfrak{q}; \Phi)$ und von U_1.

Um die komplexe Phase der höheren U_ν zu untersuchen, lassen wir wie in § 2 unsere raumfeste Achse mit $\mathfrak{R}_0$ zusammenfallen. Nach (23) ist

$$U_2(\zeta, \mathfrak{q}) = \frac{2}{\pi i} \sum_{\zeta'} \int d q'^2 \int d\Phi' U_1(\zeta', \mathfrak{q}') U_1(\zeta | \zeta'; \mathfrak{q} - \mathfrak{q}')$$

$$= \frac{2}{\pi i} \sum_{\zeta'} \int d q'^2 \int d\Phi' U_1(\zeta', \mathfrak{q}', 0) U_1(\zeta' | \zeta; \mathfrak{q} - \mathfrak{q}'; 0) e^{i(m' - m_0)\Phi' + i(m - m')\Phi''}.$$

Das Azimut Φ'' des Vektors $\mathfrak{q} - \mathfrak{q}'$ ist irgend eine Funktion der Azimute Φ und Φ' der Vektoren $\mathfrak{q}$ und $\mathfrak{q}'$, deren genaue Form uns nicht interessiert.

Es genügt festzustellen, daß bei einer Spiegelung an der Ebene Φ $\Phi' - \Phi$ übergeht in $\Phi - \Phi'$, und $\Phi'' - \Phi$ in $\Phi - \Phi''$, so daß

$$U_2(\zeta, \mathfrak{q}, \Phi) = \frac{2}{\pi i} e^{i(m-m_0)\Phi} \sum_{\zeta'} \int d\mathfrak{q}'^2 \int d\Phi' U_1(\zeta', \mathfrak{q}', 0) U_1(\zeta|\zeta'; \mathfrak{q}-\mathfrak{q}'; 0) \cdot$$
$$\cdot \cos\left((m'-m_0)(\Phi'-\Phi) + (m-m')(\Phi''-\Phi)\right),$$

und hier ist der Integrand nach dem oben bewiesenen Satz reell oder rein imaginär, je nachdem, ob ζ_0 und ζ gleiche oder entgegengesetzte Symmetrie gegen Inversion besitzen. Analog beweist man

$$U_\nu(\zeta, \mathfrak{q}) = i^{\nu-1} e^{i(m-m_0)\Phi} \sqrt{\sigma(\zeta_0)\sigma(\zeta)}\, u_\nu(\zeta), \tag{33}$$

wo u_ν reell ist. Daraus folgt dann

$$\begin{aligned} S_\tau &= \frac{1}{2} \sum_\lambda U_\lambda(\zeta, \mathfrak{q}) U^*_{\tau-\lambda}(\zeta, \mathfrak{q}) + U_{\tau-\lambda}(\zeta, \mathfrak{q}) U^*_\lambda(\zeta, \mathfrak{q}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_\lambda u_\lambda(\zeta) u_{\tau-\lambda}(\zeta) (i^{\lambda-1} i^{-(\tau-\lambda-1)} + i^{\tau-\lambda-1} i^{-(\lambda-1)}) \sigma(\zeta_0)\sigma(\zeta) \\ &= \frac{1}{2} (i^\tau + i^{-\tau}) \sigma(\zeta_0)\sigma(\zeta) \sum_\lambda u_\lambda(\zeta) u_{\tau-\lambda}(\zeta) (-1)^\lambda \\ &= 0 \text{ für ungerade } \tau. \end{aligned}$$

Demnach ist

$$d\Phi(\zeta, \omega) = \frac{16 K K_0}{\alpha^4} \sum_{\tau=1}^{\infty} g^{2\tau} S_{2\tau}(\zeta, \omega)\, d\omega \tag{34}$$

$S_{2\tau}$ bezeichnen wir als Streukoeffizient τter Näherung, zu seiner Berechnung benötigt man die Entwicklungskoeffizienten der Eigenfunktion für $\nu = 1$ bis $2\tau - 1$; für den Streukoeffizienten zweiter Näherung braucht man also die Entwicklungskoeffizienten bis zur dritten Näherung.

Daß nunmehr g und damit auch z in dem Ausdruck (34) für den Wirkungsquerschnitt nur noch quadratisch auftritt, bedeutet offenbar, daß sich die Streuformel um das Vorzeichen der Partikelladung nicht kümmert.

§ 4. Streuung von α-Teilchen durch Wasserstoffatome unter Vernachlässigung der Polarisation. Wir wollen für den Fall des elastischen Stoßes von α-Teilchen gegen ein Wasserstoffatom[1]) den Streukoeffizienten zweiter

[1]) Der Streuvorgang muß natürlich vom Schwerpunkt von Wasserstoffatom und α-Teilchen aus angesehen werden, nicht von einem „ruhenden System" aus. In diesem bewegten System sind alle Winkel zu messen. Die effektive Masse ist

$$M' = \frac{M_{He} \cdot M_H}{M_{He} + M_H} = \frac{4}{5} M_H = 1480\,\mathrm{m}.$$

Näherung $S_4(\zeta_0, q)$ abschätzen. Der Fall liegt besonders einfach, weil die Wellenlänge der α-Teilchen sehr klein ist gegen den Atomradius; für α-Teilchen von *ThC'* z. B. ($v_0 = c/15$) wird

$$\gamma = \frac{\text{Wellenlänge}}{2\pi \cdot \text{Atomradius}} = \frac{\alpha}{K_0} = \frac{u}{v_0} \cdot \frac{m}{M} = \frac{1}{9} \frac{1}{1480} \approx \frac{1}{13000}.$$

Auch

$$g = \frac{zZ}{2} \frac{u}{v_0} = \frac{u}{v_0} = \frac{1}{9}$$

ist klein gegen 1, so daß wir Konvergenz des Bornschen Verfahrens erwarten dürfen. Außerdem haben wir uns ja mit zum Ziel gesetzt, die Vereinfachungen zu untersuchen, die bei kleiner Wellenlänge gemacht werden dürfen.

Wir werden in diesem Paragraphen bei der Berechnung der Entwicklungskoeffizienten U_2 und U_3 nach Formel (23) nur das eine Summenglied $\zeta' = \zeta_0$ berücksichtigen, d. h. wir tun so, als ob das Atom überhaupt keines anderen Zustandes fähig wäre als des Grundzustandes. Wir berechnen also eigentlich nicht die Streuung am Wasserstoffatom, sondern die an einem statischen Potentialfeld, das zufällig übereinstimmt mit dem Felde, das von der ungestörten Schrödingerschen Ladungsverteilung des Wasserstoffgrundzustandes erzeugt wird. Im nächsten Paragraphen werden wir dann zeigen, daß die Vernachlässigung der angeregten Zwischenzustände für die Berechnung der zweiten Näherung des elastischen Streukoeffizienten fast gar nichts ausmacht, daß man also tatsächlich das Atom durch ein starres Potentialfeld ersetzen darf und die „Polarisation" der Elektronenwolke nicht in Rücksicht zu ziehen braucht.

Fig. 2.

Wir werden konsequent alle höheren Potenzen von $1/q$ vernachlässigen, denn aus (20a) folgt für elastische Streuung ($\overline{k} = K_0$)

$$q = \frac{K_0}{\alpha} \sin\frac{\vartheta}{2} = \frac{1}{\gamma} \sin\frac{\vartheta}{2}, \tag{35}$$

so daß für beobachtbare Ablenkungswinkel ($\vartheta \sim 10^0$ und mehr) q von der Größenordnung 1000 wird. Diese Vernachlässigung, die die Rechnung stark vereinfacht, ist, wie man sieht, nur möglich, weil die Wellenlänge so klein ist gegen den Atomradius.

Geometrische Verhältnisse. Da wir nur elastische Streuung und nur den Grundzustand als Zwischenzustand berücksichtigen, ist $K_0 = K' = K$,

die Winkel ϑ, ϑ', ϑ'', φ', deren Bedeutung aus Fig. 2 hervorgeht, stehen also in der Beziehung

$$\cos\vartheta'' = \cos\vartheta\cos\vartheta' + \sin\vartheta\sin\vartheta'\cos\varphi' \tag{36}$$

und es ist demnach mit Rücksicht auf (35)

$$\left.\begin{aligned}(\mathfrak{q}-\mathfrak{q}')^2 &= \frac{1}{\gamma^2}\sin^2\frac{\vartheta''}{2} = \frac{1}{2\gamma^2}(1-\cos\vartheta\cos\vartheta'-\sin\vartheta\sin\vartheta'\cos\varphi')\\ &= q^2+q'^2-2\gamma^2q^2q'^2\\ &\quad -2qq'\sqrt{(1-\gamma^2q^2)(1-\gamma^2q'^2)}\cos\varphi'.\end{aligned}\right\}\tag{36a}$$

Berechnung der zweiten Näherung. Bekanntlich ergibt sich durch elementare Integration[1])

$$U_1(\zeta_0,\mathfrak{q}) = \frac{1}{4q^2}\left(1-\frac{1}{(1+q^2)^2}\right) = \frac{1}{4}\left(\frac{1}{1+q^2}+\frac{1}{(1+q^2)^2}\right), \tag{37}$$

so daß nach (23)

$$U_2^0(\zeta_0\mathfrak{q}) = \frac{1}{8\pi i}\int_0^{1/\gamma^2}dq'^2\int_0^{2\pi}d\varphi'\left(\frac{1}{1+q'^2}+\frac{1}{(1+q'^2)'^2}\right)\left(\frac{1}{1+(\mathfrak{q}-\mathfrak{q}')^2}+\frac{1}{(1+(\mathfrak{q}-\mathfrak{q}')^2)^2}\right) \tag{38}$$

$\mathfrak{q}-\mathfrak{q}'$ hängt nach (36a) von φ ab; wegen

$$\int_0^{2\pi}\frac{d\varphi}{a-b\cos\varphi} = \frac{2\pi}{\sqrt{a^2-b^2}}$$

$$\int_0^{2\pi}\frac{d\varphi}{(a-b\cos\varphi)^2} = \frac{2\pi a}{\sqrt{a^2-b^2}^3}$$

bekommen wir durch Ausführung der Integration über φ'

$$4iU_2^0 = \int_0^{1/\gamma^2}dq'^2\left(\frac{1}{1+q'^2}+\frac{1}{(1+q'^2)^2}\right)\cdot\left(\frac{1}{\sqrt{(q,q')}}+\frac{1+q^2+q'^2-2\gamma^2q^2q'^2}{\sqrt{(q,q')}^3}\right) \tag{39}$$

mit der Abkürzung

$$(q,q') = (1+q^2+q'^2)-4q^2q'^2(1+\gamma^2) = (q^2-q'^2)^2+1+2(q^2+q'^2) -4q^2q'^2\gamma^2. \tag{39a}$$

---

[1]) Vgl. z. B. H. Bethe, Ann. d. Phys. **87**, 55, 1928, § 11.

Die Integration über q' läßt sich elementar ausführen, am besten, indem man $x = 1/(1+q'^2)$ als neue Integrationsvariable einführt. Das wichtigste Glied in (39) ist für große q

$$I = \int_0^{1/\gamma^2} dq'^2 \frac{1}{1+q'^2} \frac{1}{\sqrt{(q,q')}} = \int_{\gamma^2}^{1} \frac{dx\sqrt{q^2+4}}{\sqrt{q^2[x(q^2+4)-1]^2+4(1-\gamma^2 q^2)}}$$

$$= \frac{1}{q\sqrt{q^2+4}} \Big| \ln\big(\sqrt{q^2[x(q^2+4)-1]^2+4(1-\gamma^2 q^2)} + q[(q^2+4)x-1]\big)\Big|_{\gamma^2}^{1}$$

$$= \frac{2}{q^2}\ln q^2 + O(1/q^4).$$

Das Gesamtresultat ist

$$4\,i\,U_2^0 = \frac{2}{q^2}(\ln q^2+1) + O(1/q^4). \tag{40}$$

Für kleine q erhält man — am einfachsten, indem man die Quadratwurzeln nach Potenzen von q entwickelt, nachdem man x als Integrationsvariable eingeführt hat:

$$4\,i\,U_2^0 = \frac{7}{3} - \frac{7}{10}q^2 + \cdots \tag{40a}$$

Wenn man in (40) q^2 durch q^2+1 ersetzt, so stimmt die so veränderte Formel

$$4\,i\,U_2^0 = \frac{2}{q^2+1}(\ln(q^2+1)+1) \tag{41}$$

auch für kleine q^2 recht gut mit (40a) überein: Es ist z. B.

für $q^2=0$ $\quad 4\,i\,U_2^0 = 2{,}3$ nach (40a), $\quad 2{,}0$ nach (41),
„ $q^2=1$ $\quad\quad = 1{,}6$ „ (40a), $\quad 1{,}7$ „ (41).

Wir werden deshalb für alle Werte von q (41) der Berechnung der dritten Näherung zugrunde legen; dies ist auch für die Rechnung bequem, weil in U_1 ja ebenfalls $1+q^2$ auftritt.

Dritte Näherung.

$$U_3^0(\zeta_0,\mathfrak{q}) = -\frac{1}{8\pi}\int_0^{1/\gamma^2} dq'^2 \int_0^{2\pi} d\varphi' \Big(\frac{1}{1+(\mathfrak{q}-\mathfrak{q}')^2} + \frac{1}{1+((\mathfrak{q}-\mathfrak{q}')^2)^2}\Big)\frac{2(\ln(1+q'^2)+1)}{1+q'^2}$$

$$= -\frac{1}{2}\int_0^{1/\gamma^2} \frac{dq'^2}{1+q'^2}(\ln(1+q'^2)+1)\Big(\frac{1}{\sqrt{(q,q')}} + \frac{1+q^2+q'^2-2\gamma^2 q^2 q'^2}{\sqrt{(q,q')}^3}\Big). \tag{42}$$

Das wichtigste Glied ist [wenn wieder $x = 1/(1+q'^2)$ eingeführt und 4 neben q^2 vernachlässigt wird]

$$A = \int_0^{1/\gamma^2} \frac{dq'^2}{1+q'^2} \ln(1+q'^2) \frac{1}{\sqrt{(q,q')}}$$

$$= -\int_{\gamma^2}^{1} \frac{q \ln x \, dx}{\sqrt{q^2(q^2x-1)^2 + 4(1-\gamma^2 q^2)}} = -\int_{\gamma^2}^{1} q \frac{\ln x \, dx}{\sqrt{(x)}}. \quad (42\,a)$$

Das Integrationsgebiet zerlegen wir in drei Teile: Im ersten Gebiet, von γ bis $x_1 = \frac{1}{q^2}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{q}}\right)$, ist $q^2(q^2x-1)^2 > q$ und daher bis auf Größen der relativen Ordnung $1/q$: $\sqrt{(x)} = q(1-q^2x)$. Im zweiten Gebiet, von x_1 bis $x_2 = \frac{1}{q^2}\left(1 + \frac{1}{\sqrt{q}}\right)$, kann $\ln x$ durch $\ln 1/q^2$ ersetzt werden bis auf Größen der Ordnung $1/\sqrt{q}$; da das Gebiet symmetrisch zu $1/q$ liegt, ist der gesamte Fehler des Integrals nur von der relativen Ordnung $1/q$. Im dritten Gebiet, von x_2 bis 1, ist analog zum ersten, $\sqrt{(x)} = q(q^2x-1)$ + Größen der relativen Ordnung $1/q$.

Im ersten Gebiet definieren wir eine neue Integrationsvariable u durch

$$q^2 x = e^{-u}$$

und haben:

$$I = -q\int_{\gamma}^{x_1} \frac{\ln x \, dx}{q(1-q^2x)} = \frac{1}{q^2}\int_{1/\sqrt{q}}^{\ln \frac{1}{\gamma^2 q^2}} \frac{(\ln q^2 + u)\, e^{-u}\, du}{1-e^{-u}}$$

$$= \frac{1}{q^2}\sum_{n=1}^{\infty} \left|\left(\frac{\ln q^2 + u}{n} + \frac{1}{n^2}\right) e^{-nu}\right|_{\ln \frac{1}{\gamma^2 q^2}}^{1/\sqrt{q}}.$$

Nun ist

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} x^n = -\ln(1-x),$$

so daß

$$I = \frac{1}{q^2}\left(\ln q^2 + \frac{1}{\sqrt{q}}\right)\left(-\ln\left[1-\left(1-\frac{1}{\sqrt{q}}\right)\right]\right) + \frac{\pi^2}{6}$$

$$- (\ln q^2 - \ln \gamma^2 q^2)(-\ln(1-\gamma^2 q^2)) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\gamma^2 q^2)^n}{n^2}$$

$$= \frac{1}{q^2}\left(\frac{1}{4}\ln^2 q^2 - \ln \gamma^2 \ln(1-\gamma^2 q^2) + \frac{\pi^2}{6} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\gamma^2 q^2)^n}{n^2}\right).$$

Im zweiten Gebiet bekommt man durch elementare Integration

$$II = -q\int_{x_1}^{x_2}\frac{\ln x\,dx}{\sqrt{(x)}} = \frac{1}{q^2}\left(\frac{1}{2}\ln^2 q^2 - \ln q^2 \ln(1-\gamma^2 q)\right),$$

und im dritten Gebiet ähnlich wie im ersten

$$III = -q\int_{x_2}^{1}\frac{\ln x\,dx}{q(q^2 x-1)} = \frac{1}{q^2}\left(\frac{3}{4}\ln^2 q^2 - \frac{\pi^2}{6}\right),$$

so daß

$$A = \frac{1}{q^2}\left(\frac{3}{2}\ln^2 q^2 - \ln\gamma^2 q^2 \ln(1-\gamma^2 q^2) - \sum_{n=1}^{\infty}\frac{(\gamma^2 q^2)^n}{n^2}\right). \quad (42\,b)$$

Nach Auswertung auch der übrigen Glieder in (42) bekommt man endgültig

$$U_2^0 = -\frac{1}{q^2}\left(\frac{3}{4}\ln^2 q^2 + \frac{3}{2}\ln q^2 + \frac{1}{2} - \ln\left(\frac{1}{2}\sin\vartheta\right) - \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(\sin\vartheta/2)^{2n}}{n^2}\right). \quad (43)$$

In (43) ist nur das erste Glied, $-\frac{1}{q^2}\frac{3}{4}\ln^2 q^2$, zuverlässig, weil wir bei der Berechnung die Formel (41) für U_2^0 zugrunde gelegt haben, die für kleine q ungenau ist. Dieses Glied ist aber auch weitaus das größte, da $\ln q^2 \approx 10$. Für den Streukoeffizienten zweiter Näherung bekommen wir bei Vernachlässigung aller niedrigeren Potenzen von q und $\ln q$:

$$S_4(\zeta_0, \mathfrak{q}) = 2|U_1 U_3| + |U_2|^2$$
$$= -\frac{3}{8}\frac{1}{q^4}\ln^2 q^2 + \frac{1}{4}\frac{1}{q^4}\ln^2 q^2 = -\frac{1}{8}\frac{1}{q^4}\ln^2 q^2. \quad (44)$$

Der Streukoeffizient wird also sogar um den Faktor $2\ln^2 q^2$ *größer* als derjenige erster Näherung,

$$S_2 = |U_1|^2 \approx \frac{1}{16\,q^4}. \quad (43\,a)$$

Da nun für unsere *Th C'* — α-Teilchen bei einem Ablenkungswinkel $\vartheta = \pi/2$ nach (35) $q = 1/\gamma\sqrt{2} \approx 9000$, also $\ln q = 9$ wird, so ist $|S_4|/|S_2| = 2\cdot 18^2$ und das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte zweiter und erster Ordnung:

$$g^2\frac{S_4}{S_2} = \frac{1}{g^2}\cdot 2\cdot 18^2 = 8. \quad (44\,a)$$

Der Wirkungsquerschnitt zweiter Ordnung ist also größer als derjenige erster, und das Bornsche Verfahren konvergiert trotz $g \ll 1$ immer noch nicht[1]).

[1]) Wir haben sehr starke Zweifel gegen dieses Resultat gehabt und vermutet, daß sich in S_4 eigentlich die beiden Summanden $2U_1U_3$ und $|U_2|^2$ durch Interferenz aufheben sollten — zum mindesten die Glieder, die $\ln q$ enthalten. Wir

§ 5. Einfluß der Polarisation. Wir wollen jetzt zeigen, daß die Vernachlässigung der angeregten Zwischenzustände ζ' bei der Berechnung des zweiten Entwicklungskoeffizienten $U_2(\zeta_0, \mathfrak{q})$ nichts ausmacht, wenn q einem Ablenkungswinkel ϑ von mindestens einigen Grad entspricht.

Bekanntlich[1]) ist bei großem q der Streukoeffizient erster Näherung $U_1(\zeta, \mathfrak{q})$ nur groß für solche Zustände ζ des Atoms, bei denen der *gesamte* Impuls $2\hbar\alpha\mathfrak{q}$, den die stoßende Partikel verloren hat, vom Atomelektron aufgenommen wird, so daß

$$E(\zeta) - E(\zeta_0) = \frac{2h^2}{m}\alpha^2 q^2. \tag{45}$$

Das ist aber nur möglich, solange q unterhalb des kritischen Grenzwertes[2])

$$q_0 = \frac{m}{M}\frac{K}{\alpha} = \frac{m}{M\gamma} = \frac{v_0}{u} \tag{46}$$

bleibt; denn durch Gleichung (25)

$$E(q) = \frac{2\hbar^2}{M}\alpha K_0 q \tag{25}$$

ist ja die maximale Energie festgelegt, die bei gegebenem q auf das Atom übertragen werden kann, und für $q > q_0$ würde (45) größer als (25) werden. Wenn nun selbst ein Ablenkungswinkel ϑ von nur 5^0 vorgegeben ist, so entspricht dem bereits ein $q\left(\approx 0{,}04\,\frac{K}{\alpha}\right)$, welches rund 60mal so groß ist wie q_0. Wählt man dann $q' < q_0$, so ist ganz gewiß $|\mathfrak{q} - \mathfrak{q}'| > q_0$: Wenn also der Zwischenzustand $(\mathfrak{q}'\,\zeta')$ vom Anfangszustand aus unter Erhaltung des Impulses, also mit großer Wahrscheinlichkeit, erreicht werden kann [$U_1(\zeta', \mathfrak{q}')$ ist groß], so ist der Übergang vom Zwischenzustand zum Endzustand $(\mathfrak{q}, \zeta_0)$ nur unter Verletzung des Impulssatzes[3]) möglich und demgemäß sehr selten [$U_1(\zeta', \mathfrak{q} - \mathfrak{q}')$ ist sehr klein]. Um uns einen Überblick

---

haben darum U_2 und U_3 wieder und wieder nachgerechnet, ohne einen Fehler in der Rechnung entdecken zu können. Für Elektronen würde bei gleicher Geschwindigkeit wegen der viel größeren Wellenlänge q sehr viel kleiner und daher die Konvergenz besser als für α-Teilchen — in striktestem Gegensatz zu der „naiven" Erwartung; die Konvergenz würde etwa nur von der Wellenlänge abhängen.

[1]) H. Bethe, § 6.

[2]) H. Bethe, § 4.

[3]) „Verletzung des Impulssatzes" heißt, daß das Atomelektron *nicht* den gleichen Impuls aufnimmt, wie ihn die Partikel verliert; die Impulsdifferenz wird vom Atom*kern* aufgenommen.

über den Beitrag der angeregten Zwischenzustände zu $U_2(\mathfrak{q}, \zeta_0)$ zu verschaffen, werden wir nun für $q' < q_0$ über alle Zustände ζ' des Atoms summieren. Dabei nehmen wir allerdings auch solche Zustände mit, die energetisch verboten sind $[E(\zeta') > E(q')]$. Aber der Fehler, den wir damit begehen, wird nicht groß sein, denn bei festem $\mathfrak{q}$ und $\mathfrak{q}'$ hat ja $U_1(\zeta' \mathfrak{q}')\ U_1(\zeta', \mathfrak{q} - \mathfrak{q}')$ zwei scharfe Maxima bei $E_1(\zeta') = \frac{2\mathfrak{h}^2}{m} \alpha^2 q'^2$ und $E_2(\zeta') = \frac{2\mathfrak{h}^2}{m} \alpha^2 |\mathfrak{q} - \mathfrak{q}'|^2$ [vgl. (45)], von denen das erste in dem Energiebereich enthalten ist, über den wir zu integrieren haben, während das zweite außerhalb des Bereichs fällt: $E_2(\zeta') > E(q')_{\max}$. Wenn wir also über alle ζ' summieren statt nur bis zu $E(\zeta') = E(q')_{\max}$, so werden wir größenordnungsmäßig das Doppelte des gesuchten Resultats bekommen, wir schreiben daher:

$$I = \frac{2}{\pi i} \int_0^{q_0^2} dq'^2 \int_0^{2\pi} d\varphi' \frac{1}{2} \sum_{\zeta'} U_1(\zeta', \mathfrak{q}')\, U_1(\zeta', \mathfrak{q} - \mathfrak{q}').$$

Die $\sum_{\zeta'}$ geht über alle ζ' außer dem Grundzustand ζ_0.

Nun ist nach (22) für Wasserstoff:

$$U_1(\zeta', \mathfrak{q}') = \frac{1}{4q'^2} \int \psi^*(\zeta_0)\,(1 - e^{2if(\mathfrak{q}', \mathfrak{r})})\,\psi(\zeta')\,d\mathfrak{r},$$

$$= -\frac{1}{4q'^2} \int \psi^*(\zeta_0)\, e^{2if(\mathfrak{q}', \mathfrak{r})}\,\psi(\zeta')\,d\mathfrak{r},$$

wenn die Orthogonalität der Eigenfunktionen $\psi(\zeta_0)$ und $\psi(\zeta')$ berücksichtigt wird. Also wird nach der Vollständigkeitsrelation

$$\sum U_1(\zeta', \mathfrak{q}')\, U_1(\zeta', \mathfrak{q} - \mathfrak{q}') = \frac{1}{16 q'^2 (\mathfrak{q} - \mathfrak{q}')^2} \int |\psi(\zeta_0)|^2 e^{2if(\mathfrak{q}, \mathfrak{r})}\,d\mathfrak{r}$$

$$- \frac{1}{4q'^2} \int |\psi(\zeta_0)|^2 e^{2if(\mathfrak{q}', \mathfrak{r})}\,d\mathfrak{r} \frac{1}{4(\mathfrak{q} - \mathfrak{q}')^2} \int |\psi(\zeta_0)|^2 e^{2if(\mathfrak{q} - \mathfrak{q}', \mathfrak{r})}\,d\mathfrak{r},$$

$$= \frac{1}{16 q'^2 (\mathfrak{q} - \mathfrak{q}')^2} \left(\frac{1}{(1 + q^2)^2} - \frac{1}{(1 + q'^2)^2 (1 + (\mathfrak{q} - \mathfrak{q}')^2)^2} \right),$$

$$I = \frac{1}{16\pi i} \int_0^{q_0^2} dq'^2 \int_0^{2\pi} d\varphi' \left(\frac{1}{(1 + q^2)^2} \right.$$

$$\left. - \frac{1}{(1 + q'^2)^2 (1 + (\mathfrak{q} - \mathfrak{q}')^2)^2} \right) \frac{1}{q'^2 (\mathfrak{q} - \mathfrak{q}')^2}.$$

Wegen $q \gg q'$ können wir ruhig $\mathfrak{q} - \mathfrak{q}'$ durch q ersetzen und außerdem 1 neben q^2 vernachlässigen, dann kommt

$$I = \frac{1}{8i}\frac{1}{q^6}\int_0^{q_0^2} dq'^2 \left(\frac{1}{1+q'^2} + \frac{1}{(1+q'^2)^2}\right) = \frac{1}{8\,i\,q^6}(\ln q_0^2 + 1). \quad (47)$$

Wie wir schon am Ende von § 2 festgestellt haben, würde es gar nichts ausmachen, wenn statt 0 die wirkliche untere Grenze u/r_0 eingesetzt würde.

Einen ebenso großen Beitrag wie I dürfen wir von dem Gebiet $|\mathfrak{q} - \mathfrak{q}'| < q_0$ erwarten. Es bleibt zu untersuchen, was der Rest des $\mathfrak{q}'$-Raumes liefert. Dort kann weder der Übergang vom Anfangs- zum Zwischenzustand, noch der vom Zwischen- zum Endzustand unter Erhaltung des Impulses erfolgen; alle intensiven Übergänge sind energetisch verboten und es darf daher keinesfalls die Vollständigkeitsrelation angewendet werden. Statt dessen hat man die Summe

$$\sum_{E(\zeta')=0}^{E(q')} U_1(\zeta', \mathfrak{q}')\, U_1(\zeta, \mathfrak{q} - \mathfrak{q}')$$

unter Benutzung der Formeln für die einzelnen $U_1(\zeta', \mathfrak{q}')$ abzuschätzen, wie sie von Wentzel[1]) angegeben wurden. Dabei machen die diskreten Zustände ζ' gar nichts aus, und für die kontinuierlichen bekommt man, wenn $\mathfrak{q}$ und $\mathfrak{q}'$ in die gleiche Richtung weisen[2]) und $2\alpha q' \gg k$ [k = Wellenzahl des fortgehenden Atomelektrons, $E(\zeta') = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$; die Bedingung ist von selbst erfüllt, wenn $q' \gg q_0$ und $E(\zeta') \leqq E_1(q')$]:

$$\varepsilon(k, \mathfrak{q}')\, \varepsilon(k, \mathfrak{q}'') = \frac{3}{16\pi} \frac{k^2 dk}{\alpha^3 q'^4 q''^4}. \quad (48)^3)$$

Mit Rücksicht auf die Beziehung (21) zwischen U_1 und ε summieren wir nun über ζ' bis $E(\zeta') = E(q')$, oder, was dasselbe ist, integrieren über k bis

$$k_{\max} = 2\sqrt{\frac{m}{M} K_0 \alpha q} \quad (25\,a)$$

[1]) ZS. f. Phys. **58**, 348, 1929, § 12.

[2]) Ist dies nicht der Fall, so wird vermutlich $U_1(kq')\, U_1(kq'')$ *kleiner* werden.

[3]) Für $q' = q''$ ist dies ersichtlich weniger, als was Bethe, l. c., § 6, Gleichung (30) für $|\varepsilon(k, q)|^2$ erhält, nämlich (für $2\alpha q \gg k \gg \alpha$ und mit Rücksicht auf die gegenüber Bethe veränderte Bezeichnung) $\frac{1}{2\pi} \frac{k^2 dk}{\alpha^3 q^6}$. Das liegt daran, daß es sich bei uns um das Quadrat, bei Bethe um das Absolutquadrat von $\varepsilon(kq)$ handelt und infolgedessen bei der Integration über m (vgl. Bethe) bei uns durch Interferenz einiges verlorengeht. Immerhin hat (48) die gleiche Form und Größenordnung wie Bethes (30).

[vgl. (25)] und bekommen (wenn $q' < |\mathfrak{q} - \mathfrak{q}'|$)

$$\frac{3}{16\pi}\int_0^{k_{\max}} \frac{k^2\,dk}{\alpha^3 q'^6 |\mathfrak{q}-\mathfrak{q}'|^6} = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{mK}{M\alpha}\right)^{3/2} \frac{1}{q'^{9/2}(\mathfrak{q}-\mathfrak{q}')^6}, \tag{48a}$$

und wenn wir $|\mathfrak{q}-\mathfrak{q}'|$ wieder durch q ersetzen[1]) und über q' integrieren, bekommen wir

$$\begin{aligned} \mathrm{II} &= \frac{2}{\pi i}\int_{q_0^2}^{\frac{1}{\gamma^2}} dq'^2 \int_0^{2\pi} d\varphi' \sum_0^{E(q')} U_1(\zeta', \mathfrak{q}')\, U_1(\zeta', \mathfrak{q}-\mathfrak{q}') \\ &= \frac{1}{\pi^2 i}\, q_0^{3/2} \int_{q_0^2}^{1/\gamma^2} \frac{dq'^2}{q'^{3/2} q^6} = \frac{4}{5\pi^2 i}\, q_0^{3/2} \frac{1}{q_0^{5/2} q^6} = \frac{4}{5\pi^2 i}\,\frac{1}{q^6 q_0}, \end{aligned} \tag{49}$$

wobei wiederholt (46) benutzt ist. Der Akzent am Integral der ersten Zeile soll andeuten, daß $\mathfrak{q}' \approx \mathfrak{q}$ ausgeschlossen ist, dieses Gebiet der $\mathfrak{q}'$-Ebene gibt nochmals je einmal den Beitrag I und II zu U_2. Offensichtlich ist — wegen $q_0 \approx 10$ — II kleiner als I, und der Beitrag der Polarisation zu U_2 insgesamt ungefähr

$$U_2' \approx \frac{1}{i q^6}, \tag{50}$$

also für α-Teilchen ungefähr um einen Faktor $1/q^4 \approx 10^{-12}$ kleiner als U_2. Für die elastische Streuung von α-Teilchen darf also die „Polarisation" des streuenden Atoms vernachlässigt werden.

§ 6. Zusammenfassung. Wir haben festgestellt, daß die Bornsche Methode für α-Teilchen sehr schlecht konvergiert, und daß es eigentlich keine α-Strahlgeschwindigkeit gibt, für die man mit der ersten Näherung auskommen könnte. Dagegen würde es zu einer befriedigenden Berechnung genügen, die Differentialgleichung für die elastische Streuung der α-Teilchen am *Potentialfeld* des streuenden Atoms zu lösen, ohne daß es notwendig wäre, sich um die Polarisation des Atoms durch die α-Teilchen zu kümmern.

Für Elektronen konvergiert das Bornsche Verfahren besser; bei Wasserstoffatomen ist es jedenfalls anwendbar für $v > u$ (Geschwindigkeit im ersten Bohrschen Kreise). Wenn man berücksichtigt, daß bei schwereren Atomen ein wesentlicher Teil der Streuung in *äußeren* Schichten geschieht, mag man sich hier wohl damit begnügen zu verlangen, daß die Geschwindig-

[1]) Das ist ohne großen Fehler möglich, da der Hauptbeitrag zu II von kleinen $q' \approx q_0$ herrührt.

keit v der gestreuten Elektronen groß ist gegenüber der Bohrschen Geschwindigkeit dieser äußeren Atomelektronen — d. h. die Wellenlänge klein gegen den Atomradius[1]). Wir halten daher im Gegensatz zu Møller die Elektronengeschwindigkeiten in den Beugungsversuchen von G. P. Thomson, Mark und Wierl, Kirchner und anderen für ausreichend, um eine Deutung nach der Bornschen Methode zuzulassen.

Anhang. *Berechnung der Wirkungsquerschnitte erster Ordnung für die Anregung der diskreten Teilniveaus des Wasserstoffs.* Im Laufe unserer Untersuchung haben wir uns auch mit der im Titel genannten Frage beschäftigt, hauptsächlich, um die von Bethe (l. c. §9) erwähnte Diskrepanz zwischen seinen und Elsassers Wirkungsquerschnitten aufzuklären. Inzwischen erschien jedoch eine Arbeit von Massey und Mohr[2]), in welcher die differentiellen Wirkungsquerschnitte berechnet sind, genauer gesagt: unsere Größen

$$\varepsilon(100|n\,l\,m;q) = \int \psi_{n\,l}(r)\, P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{i\,m\,\varphi}\, \psi_{10}(r)\,(1 - e^{2\,i\,q\,r\,\alpha\cdot\cos\vartheta})\, d\tau \quad (51)$$

[vgl. (22)]. Die Eigenfunktionen des Grundzustandes ψ_{10} und des angeregten Zustandes $\psi_{n\,l}\, P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{i\,m\,\varphi}$ sind in (51) normiert angenommen. Für $m \neq 0$ verschwindet ε offenbar bei der Integration über φ, für $m = 0$ erhält man nach den Formeln (26), (27) bei Massey und Mohr[3])

$$\begin{aligned}\delta_{n\,1} - \varepsilon(100|n\,10) = {} & (i\,q)^l\, 2^{3\,(l+1)}\, \sqrt{2\,l+1}\,(l+1)!\, \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+1)!}}\, n^{l+1} \\ & \frac{((n-1)^2+4\,n^2\,q^2)^{\frac{n-l-3}{2}}}{((n+1)^2+4\,n^2\,q^2)^{\frac{n+l+3}{2}}} \cdot \{(n+1)\,((n-1)^2+4\,n^2\,q^2)\, C_{n-l-1}^{l+2}(x) \\ & - 2\,n\,\sqrt{((n-1)^2+4\,n^2\,q^2)\,((n+1)^2+4\,n^2\,q^2)}\, C_{n-l-2}^{l+2}(x) \\ & + (n-1)\,((n+1)^2+4\,n^2\,q^2)\, C_{n-l-3}^{l+2}(x)\}. \end{aligned} \quad (52)$$

[1]) Statt gegen den Radius der K-Schale, was die strenge Bedingung wäre.

[2]) H. S. W. Massey u. C. B. O. Mohr, Proc. Roy. Soc. London (A) **132**, 605, 1931.

[3]) Unser $-\varepsilon$ unterscheidet sich von dem f bei Massey und Mohr durch den Faktor $K^2/4\,\pi e^2\alpha$, das dortige k' ist Null, $k = K = 2\,\alpha\,q$ und entsprechend der Definition in der dortigen Gleichung (17) $\psi = 0$. Wir haben es also mit einem einfacheren Fall zu tun als Massey und Mohr, welche die Achse des Polarkoordinatensystems, auf das die Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms bezogen sind, *nicht* mit der Richtung von $\mathfrak{q}$ zusammenfallen lassen. Wir können aber aus unserem Wert für ε ohne weiteres auf die Werte der Matrizen ε bei beliebiger Lage von $\mathfrak{q}$ schließen: Seien ϑ', φ' die Polarkoordinaten eines beliebigen Punktes, bezogen auf die Achse $\mathfrak{a}$, die mit $\mathfrak{q}$ den Winkel Θ einschließt, wobei die Ebene $\mathfrak{q}\mathfrak{a}$ in beiden Polarkoordinatensystemen (dem mit $\mathfrak{q}$ als Achse und dem

Dabei ist

$$x = \sqrt{\frac{(n^2 - 1 + 4n^2q^2)}{((n+1)^2 + 4n^2q^2)((n-1)^2 + 4n^2q^2)}} \tag{53}$$

und C_s^ν das Gegenbauersche Polynom, welches durch

$$(1 - 2ut + u^2)^{-\nu} = \sum_{s=0}^{\infty} C_s^\nu(t)\, u^s \tag{54}$$

definiert wird. Die ersten Gegenbauerschen Polynome sind

$$\begin{aligned} C_0^\nu &= 1, \\ C_1^\nu &= 2\nu t, \\ C_2^\nu &= \nu\left(2(\nu+1)t - 1\right), \\ C_3^\nu &= 2\nu(\nu+1)\left(\tfrac{2}{3}(\nu+2)t^3 - t\right). \end{aligned}$$

Für $\nu = 1/2$ erhält man die Kugelfunktionen; für $t = 1$ wird

$$C_s^\nu(t) = \binom{2\nu + s - 1}{s}. \tag{55}$$

---

mit $\mathfrak{a}$ als Achse) das Azimut Null haben soll. Dann läßt sich die auf $\mathfrak{a}$ bezogene Kugelfunktion

$$P_l^m(\cos\vartheta')\, e^{im\varphi'}$$

ausdrücken durch die auf $\mathfrak{q}$ bezogenen Kugelfunktionen:

$$P_l^m(\cos\vartheta')\, e^{im\varphi'} = \sum a_{m\mu}(\Theta)\, P_l^\mu(\cos\vartheta)\, e^{i\mu\varphi}.$$

Nun verschwinden die Matrixelemente ε für Übergänge vom Grundzustand nach allen Zuständen $\mu \neq 0$, wir brauchen daher nur $a_{m_0}(\Theta)$ zu berechnen und finden, wenn wir die Kugelfunktionen normiert voraussetzen:

$$a_{m\,0} = \int P_l^m(\cos\vartheta')\, e^{im\varphi'}\, P_l^0(\cos\vartheta)\, d\omega = a_{0\,m},$$

wo a_{0m} definiert ist durch

$$P_l^0(\cos\vartheta) = \sum a_{0\,m}\, P_l^m(\cos\vartheta')\, e^{im\varphi'}.$$

Nach dem Additionstheorem der Kugelfunktionen ist aber

$$a_{0\,m} = P_l^m(\cos\Theta)/P_l^0(1),$$

also wird das Matrixelement ε für einen Übergang vom Grundzustand zu einem Zustand nlm, wobei m das Impulsmoment um die *beliebig* gewählte Achse bezeichnet:

$$\varepsilon(100/nlm)_{\mathfrak{a}} = \varepsilon(100/nl0)_{\mathfrak{q}}\, P_l^m(\cos\Theta)/P_l^0(1)$$

und damit sind wir zur Massey-Mohrschen Formel zurückgekommen. Übrigens sind in Formel (26) der genannten Arbeit Druckfehler, sie muß richtig heißen:

$$\begin{aligned} I_{nl} = D\big((n+1)\,\varepsilon^{n-l-1}\, C_{n-l-1}^{l+2}(x) - 2n\,\varepsilon^{n-l-2}\, C_{n-l-2}^{l+2}(x) \\ + (n-1)\,\varepsilon^{n-l-3}\, C_{n-l-3}^{l+2}(x). \end{aligned}$$

Mit Hilfe von (55) rechnet man leicht nach, daß für $q = 0$ und $l = 1$ unser ε übergeht in das $2\,iq\alpha$-fache der Matrixelemente der Koordinate x, d. h. (bis auf den Zahlenfaktor) in die Übergangsamplituden der Lymanserie

$$\bar{x} = a \cdot 2^4 \cdot 3^{-1/2} \cdot n^{7/2} \frac{(n-1)^{n-3/2}}{(n+1)^{n+5/2}},$$

wie es sein muß (a = Wasserstoffradius).

Am einfachsten wird ε für die „Kreisbahnen" der Bohrschen Theorie ($l = n-1$), dann bleibt nur das erste Gegenbauersche Polynom endlich (es wird 1), während die anderen verschwinden; es ergibt sich:

$$\delta_{1n} - \varepsilon\,(100\,|\,n, n-1, 0) = (iq)^{n-1} \frac{(n-1)!}{\sqrt{(2n-2)!}} 2^{n-2} \frac{(n+1)}{\left(\left(\frac{n+1}{2n}\right)^2 + q^2\right)^{n+1} n^{n+1}}. \tag{56}$$

Ebenso bekommt man:

$$-\varepsilon\,(100\,|\,n, n-2, 0) = (iq)^{n-2} 2^{n-5/2} \frac{(n+2)!\sqrt{n-1}}{\sqrt{(2n-4)!}} \cdot \frac{1}{\left(\left(\frac{n+1}{2n}\right)^2 + q^2\right)^n n^n} \cdot \left(n-2 + \frac{2q^2}{\left(\frac{n+1}{2n}\right)^2 + q^2}\right), \tag{57}$$

$$-\varepsilon\,(100|n, n-3, 0) = (iq)^{n-3} 2^{n-\frac{7}{2}} \frac{(n-1)!\sqrt{2n-5}}{\sqrt{(2n-3)!}} \frac{1}{n^{n-1}(n+1)\left(\left(\frac{n+1}{2n}\right)^2 + q^2\right)^{n-1}} \cdot \left((n-3)(2n-3) + \frac{4(2n-5)q^2}{\left(\frac{n+1}{2n}\right)^2 + q^2} + \frac{8q^4}{\left(\left(\frac{n+1}{2n}\right)^2 + q^2\right)^2}\right). \tag{58}$$

Speziell bekommt man für die kleinsten n [$\varepsilon_{nl} = \varepsilon(100/n\,10;\ q)$]

$$\varepsilon_{10} = 1 - \frac{1}{(1+q^2)^2};$$

$$\varepsilon_{20} = -\frac{\sqrt{2}}{2^2} \frac{q^2}{(9/16+q^2)^3}; \qquad \varepsilon_{21} = -i\frac{3\sqrt{2}}{2^4} \frac{q}{(6/16+q^2)^3} = i\frac{3}{4q} \cdot \varepsilon_{20};$$

$$\varepsilon_{30} = -\frac{\sqrt{3}}{3^3}\left(\frac{q^2}{(4/9+q^2)^3}\right)\left(1 + \frac{2q^2}{4/9+q^2}\right); \qquad \varepsilon_{31} = i\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}q} \cdot \varepsilon_{30};$$

$$\varepsilon_{33} = \frac{4\sqrt{6}}{3^5} \frac{q^2}{(4/9+q^2)^4}.$$

Daraus erhält man nach (21) und (26a) die erste Ordnung des differentiellen und — durch Integration über φ und q — des integralen Wirkungsquerschnittes für die Anregung des Atoms zum nl-Niveau. Die Integrationen lassen sich elementar durchführen und bestätigen die in den von Elsasser gegebenen Ausdrücken auftretenden Funktionen F_l; dagegen weichen unsere Werte in der Normierung von den Elsasserschen ab:

in Φ (2,0)	ist zu setzen	$-2^{17}/3^{10}$	statt $4^8/9^5$,
Φ (2,1)		$2^{17}/3^{10}$	$4^8/9^5$,
Φ (3,0)		$3^5/2^{10}$	$2/3^5$,
Φ (3,1)		$3^6/2^{11}$	$1/3^3$
Φ (3,2)		$-3^5/2^9$	$5 \cdot 2^3/3^5$.

Die Summen der so korrigierten, zu gleichen n gehörenden Φ (nl) stimmen mit den von Bethe (S. 355) gegebenen Werten überein, die dort festgestellte Diskrepanz dürfte damit zugunsten von Bethe geklärt sein.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. Sommerfeld, der mir das Thema zu dieser Arbeit gestellt hat, sowie Herrn Privatdozent Dr. H. Bethe, von dem ich mich weitgehender Hilfe bei ihrer Ausführung zu erfreuen hatte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen.

Zeemaneffekt der Quadrupollinien nach der Diracschen Theorie.

Von **B. Millianczuk** in Lemberg.

(Eingegangen am 20. Januar 1932.)

Es werden auf Grund der Diracschen Theorie die Intensitäten und Polarisationen der Aufspaltungskomponenten von Quadrupollinien berechnet. Die Ergebnisse stimmen mit den von A. Rubinowicz[1]) angegebenen überein.

Die „verbotenen" Spektrallinien können der spontanen Quadrupolstrahlung oder der durch die Wirkung innerer elektrischer Felder erzwungenen Dipolstrahlung zugeschrieben werden. Sie sind in letzter Zeit Gegenstand mehrerer Arbeiten gewesen. Einerseits wurde sehr oft die spontane Quadrupolstrahlung behandelt. Insbesondere hat A. Rubinowicz[2]) den Zeemaneffekt theoretisch bearbeitet und die Intensitätsformeln für Quadrupolmultipletts angegeben. Andererseits hat S. Sambursky[3]) die Intensitätsverhältnisse von erzwungenen Dipolübergängen berechnet. Experimentell haben J. C. McLennan[4]) und L. A. Sommer[5]) den longitudinalen und R. Frerichs und J. S. Campbell[6]) den transversalen Zeemaneffekt der grünen Nordlichtlinie untersucht. E. Segrè[7]) und E. Segrè und C. J. Bakker[8]) haben den Zeemaneffekt des „verbotenen" Dubletts $1\,^2S_{1/2} - 3\,^2D_{3/2,\,5/2}$ der Alkalien untersucht. Den Gegenstand der vorliegenden Ausführungen bildet die Bestimmung der Intensitäten und Polarisationen der Zeemankomponenten wasserstoffähnlicher Quadrupollinien auf Grund der Diracschen Theorie des Elektrons.

§ 1. Auflösung der Diracschen Gleichungen. Die Diracschen Gleichungen schreiben wir in der Form[9])

$$\left(\sum_{i=1}^{4} \alpha_i \Omega_i + A\right) \psi = 0, \tag{1}$$

---

[1]) A. Rubinowicz, ZS. f. Phys. **61**, 338, 1930.
[2]) Derselbe, ebenda **61**, 338, 1930; **65**, 662, 1930.
[3]) S. Sambursky, ebenda **68**, 774, 1931.
[4]) J. C. McLennan, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 327, 1928.
[5]) L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **51**, 141, 1928.
[6]) R. Frerichs u. J. S. Campbell, Phys. Rev. **36**, 151, 1460, 1930.
[7]) E. Segrè, ZS. f. Phys. **66**, 827, 1930.
[8]) Derselbe u. C. J. Bakker, Die Naturwissensch. **19**, 738, 1931; ZS. f. Phys. **72**, 724, 1931.
[9]) A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband, S. 302ff. Vgl. auch K. Bechert, Ann. d. Phys. **6**, 700, 1930.

wobei

$$\Omega_i = \frac{\partial}{\partial x_i} + i\Phi_i, \qquad x_i(x, y, z, ict),$$

$$\Phi_i = \frac{2\pi e}{hc}(A_x, A_y, A_z, i\varphi), \quad A = \frac{2\pi}{hc}E_0,$$

$\mathfrak{A}(A_x, A_y, A_z)$ und φ die elektromagnetischen Potentiale, $E_0 = m_0c^2$ die Ruheenergie des Elektrons bedeuten. α_i sind vierreihige Matrizen, die den Relationen

$$\alpha_i^2 = 1, \quad \alpha_i\alpha_k + \alpha_k\alpha_i = 0 \quad (i \neq k)$$

genügen. Wir wollen sie in folgender Weise annehmen[1]):

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 &= \begin{pmatrix} 0, & 0, & 0, & 1 \\ 0, & 0, & -1, & 0 \\ 0, & -1, & 0, & 0 \\ 1, & 0, & 0, & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0, & 0, & 0, & -i \\ 0, & 0, & -i, & 0 \\ 0, & i, & 0, & 0 \\ i, & 0, & 0, & 0 \end{pmatrix}, \\ \alpha_3 &= \begin{pmatrix} 0, & 0, & -i, & 0 \\ 0, & 0, & 0, & i \\ i, & 0, & 0, & 0 \\ 0, & -i, & 0, & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_4 = \begin{pmatrix} 1, & 0, & 0, & 0 \\ 0, & 1, & 0, & 0 \\ 0, & 0, & -1, & 0 \\ 0, & 0, & 0, & -1 \end{pmatrix}. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Im Falle eines Zentralfeldes erhält man zwei Systeme von Lösungen der Gleichung (1) $\left(\text{bis auf den gemeinsamen Zeitfaktor } e^{2\pi i \frac{E}{h} t}\right)$:

$$\text{I. System} \begin{cases} \psi_1 = R_1(r)\, P_\varkappa^\mu(\cos\vartheta)\, e^{i\mu\varphi}, \\ \psi_2 = R_2(r)\, P_\varkappa^{\mu+1}(\cos\vartheta)\, e^{i(\mu+1)\varphi}, \\ \psi_3 = R_3(r)\, P_{\varkappa-1}^{\mu}(\cos\vartheta)\, e^{i\mu\varphi}, \\ \psi_4 = R_4(r)\, P_{\varkappa-1}^{\mu+1}(\cos\vartheta)\, e^{i(\mu+1)\varphi}, \\ R_1(r) = i(\varkappa - \mu) R_2(r), \quad R_3(r) = -i(\varkappa + \mu) R_4(r). \end{cases} \tag{3}$$

$$\text{II. System} \begin{cases} \psi_1 = R_1(r)\, P_{\varkappa-1}^{\mu}(\cos\vartheta)\, e^{i\mu\varphi}, \\ \psi_2 = R_2(r)\, P_{\varkappa-1}^{\mu+1}(\cos\vartheta)\, e^{i(\mu+1)\varphi}, \\ \psi_3 = R_3(r)\, P_\varkappa^{\mu}(\cos\vartheta)\, e^{i\mu\varphi}, \\ \psi_4 = R_4(r)\, P_\varkappa^{\mu+1}(\cos\vartheta)\, e^{i(\mu+1)\varphi}, \\ R_1(r) = -i(\varkappa + \mu) R_3(r), \quad R_3(r) = i(\varkappa - \mu) R_4(r). \end{cases} \tag{4}$$

Dabei bedeutet:

$$P_\varkappa^\mu(\cos\vartheta) = \frac{\sin^\mu\vartheta}{2^\varkappa \cdot \varkappa!} \cdot \frac{d^{\varkappa+\mu}(\cos^2\vartheta - 1)^\varkappa}{d(\cos\vartheta)^{\varkappa+\mu}}.$$

[1]) A. Sommerfeld, a. a. O.

Die von r abhängigen Funktionen $R_2(r)$ und $R_4(r)$ sind durch das Gleichungssystem:

$$\left.\begin{aligned} i\left(\frac{d}{dr}+\frac{1-k}{r}\right)R_4(r) &= \frac{2\pi}{hc}[-(E-V)-E_0]R_2(r), \\ -i\left(\frac{d}{dr}+\frac{1+k}{r}\right)R_2(r) &= \frac{2\pi}{hc}[E-V-E_0]R_4(r) \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

bestimmt. Für das System I ist $k>0$ und $\varkappa = k$, für das System II ist $k<0$ und $\varkappa = |k|$.

Den Quantenzahlen j, l, m (j innere Quantenzahl, l azimutale Quantenzahl, m magnetische Quantenzahl) sind die Zahlen $\varkappa$ und μ folgendermaßen zugeordnet: $j=\varkappa-\frac{1}{2}$, $m=\mu+\frac{1}{2}$, $l=\varkappa-1$ für das System I und $j=\varkappa-\frac{1}{2}$, $m=\mu+\frac{1}{2}$, $l=\varkappa$ für das System II.

§ 2. Die Stromkomponenten. Es seien zwei stationäre Zustände, die durch die Eigenfunktionen $(\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4)$ und $(\psi'_1, \psi'_2, \psi'_3, \psi'_4)$ charakterisiert sind, gegeben. $\sim$ zeige den konjugiert komplexen Wert an. Die Komponenten des Vektors der elektrischen Stromdichte J, der dem Übergang zwischen den erwähnten Zuständen entspricht, sind die folgenden:

$$\left.\begin{aligned} J_x &= ee\,i(\tilde{\psi}_1\psi'_4-\tilde{\psi}_2\psi'_3+\tilde{\psi}_3\psi'_2-\tilde{\psi}_4\psi'_1), \\ J_y &= ee\ (\tilde{\psi}_1\psi'_4+\tilde{\psi}_2\psi'_3+\tilde{\psi}_3\psi'_2+\tilde{\psi}_4\psi'_1), \\ J_z &= ee\ (\tilde{\psi}_1\psi'_3-\tilde{\psi}_2\psi'_4+\tilde{\psi}_3\psi'_1-\tilde{\psi}_4\psi'_2). \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Die Komponenten J_x, J_y, J_z treten in drei verschiedenen Gestalten auf, je nachdem die Funktionen ψ und ψ' denselben oder verschiedenen Systemen angehören.

Für einen Übergang zwischen den Zuständen $(n, \varkappa, \mu, \text{I})$, $(n', \varkappa', \mu', \text{I})$ erhält man aus (3) und (6):

$$\left.\begin{aligned} J_x = {} & ec\{[(\varkappa-\mu)\widetilde{R}_2(r)R'_4(r)P^{\mu}_{\varkappa}(\cos\vartheta)P^{\mu'+1}_{\varkappa'-1}(\cos\vartheta) \\ & -(\varkappa+\mu)\widetilde{R}_4(r)R'_2(r)P^{\mu}_{\varkappa-1}(\cos\vartheta)P^{\mu'+1}_{\varkappa'}(\cos\vartheta)]e^{i(\mu'-\mu+1)\varphi} \\ & -[(\varkappa'+\mu')\widetilde{R}_2(r)R'_4(r)P^{\mu+1}_{\varkappa}(\cos\vartheta)P^{\mu'}_{\varkappa'-1}(\cos\vartheta) \\ & -(\varkappa'-\mu')\widetilde{R}_4(r)R'_2(r)P^{\mu+1}_{\varkappa-1}(\cos\vartheta)P^{\mu'}_{\varkappa'}(\cos\vartheta)]e^{i(\mu'-\mu-1)\varphi}\}. \\ J_y = {} & -iec\{[(\varkappa-\mu)\widetilde{R}_2(r)R'_4(r)P^{\mu}_{\varkappa}(\cos\vartheta)P^{\mu'+1}_{\varkappa'-1}(\cos\vartheta) \\ & -(\varkappa+\mu)\widetilde{R}_4(r)R'_2(r)P^{\mu}_{\varkappa-1}(\cos\vartheta)P^{\mu'+1}_{\varkappa'}(\cos\vartheta)]e^{i(\mu'-\mu+1)\varphi} \\ & +[(\varkappa'+\mu')\widetilde{R}_2(r)R'_4(r)P^{\mu+1}_{\varkappa}(\cos\vartheta)P^{\mu'}_{\varkappa'-1}(\cos\vartheta) \\ & -(\varkappa'-\mu')\widetilde{R}_4(r)R'_2(r)P^{\mu+1}_{\varkappa-1}(\cos\vartheta)P^{\mu'}_{\varkappa'}(\cos\vartheta)]e^{i(\mu'-\mu-1)\varphi}\}. \\ J_z = {} & -ec\{\widetilde{R}_2(r)R'_4(r)[(\varkappa-\mu)(\varkappa'+\mu')P^{\mu}_{\varkappa}(\cos\vartheta)P^{\mu'}_{\varkappa'-1}(\cos\vartheta) \\ & +P^{\mu+1}_{\varkappa}(\cos\vartheta)P^{\mu'+1}_{\varkappa'-1}(\cos\vartheta)] \\ & +\widetilde{R}_4(r)R'_2(r)[(\varkappa+\mu)(\varkappa'-\mu')P^{\mu}_{\varkappa-1}(\cos\vartheta)P^{\mu'}_{\varkappa'}(\cos\vartheta) \\ & +P^{\mu+1}_{\varkappa-1}(\cos\vartheta)P^{\mu'+1}_{\varkappa'}(\cos\vartheta)]\}e^{i(\mu'-\mu)\varphi}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Aus (4) und (6) folgt für den Übergang $(n, \varkappa, \mu, \text{II} \to n', \varkappa', \mu', \text{II})$:

$$
\left.\begin{aligned}
J_x = {} & e c \{[(\varkappa-\mu)\,\widetilde{R}_4(r)\,R'_2(r)\,P^{\mu}_{\varkappa}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'+1}_{\varkappa'-1}(\cos\vartheta) \\
& -(\varkappa+\mu)\,\widetilde{R}_2(r)\,R'_4(r)\,P^{\mu}_{\varkappa-1}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'+1}_{\varkappa'}(\cos\vartheta)]\,e^{i(\mu'-\mu+1)\varphi} \\
& -[(\varkappa'+\mu')\,\widetilde{R}_4(r)\,R'_2(r)\,P^{\mu+1}_{\varkappa}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'}_{\varkappa'-1}(\cos\vartheta) \\
& -(\varkappa'-\mu')\,\widetilde{R}_2(r)\,R'_4(r)\,P^{\mu+1}_{\varkappa-1}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'}_{\varkappa'}(\cos\vartheta)]\,e^{i(\mu'-\mu-1)\varphi}\}. \\
J_y = {} & -i e c \{[(\varkappa-\mu)\,\widetilde{R}_4(r)\,R'_2(r)\,P^{\mu}_{\varkappa}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'+1}_{\varkappa'-1}(\cos\vartheta) \\
& -(\varkappa+\mu)\,\widetilde{R}_2(r)\,R'_4(r)\,P^{\mu}_{\varkappa-1}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'+1}_{\varkappa'}(\cos\vartheta)]\,e^{i(\mu'-\mu+1)\varphi} \\
& +[(\varkappa'+\mu')\,\widetilde{R}_4(r)\,R'_2(r)\,P^{\mu+1}_{\varkappa}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'}_{\varkappa'-1}(\cos\vartheta) \\
& -(\varkappa'-\mu')\,\widetilde{R}_2(r)\,R'_4(r)\,P^{\mu+1}_{\varkappa-1}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'}_{\varkappa'}(\cos\vartheta)]\,e^{i(\mu'-\mu-1)\varphi}\}. \\
J_z = {} & -e c \{\widetilde{R}_4(r)\,R'_2(r)[(\varkappa-\mu)(\varkappa'+\mu')\,P^{\mu}_{\varkappa}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'}_{\varkappa'-1}(\cos\vartheta) \\
& +P^{\mu+1}_{\varkappa}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'+1}_{\varkappa'-1}(\cos\vartheta)] \\
& +\widetilde{R}_2(r)\,R'_4(r)[(\varkappa+\mu)(\varkappa'-\mu')\,P^{\mu}_{\varkappa-1}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'}_{\varkappa'}(\cos\vartheta) \\
& +P^{\mu+1}_{\varkappa-1}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'+1}_{\varkappa'}(\cos\vartheta)]\}\,e^{i(\mu'-\mu)\varphi}.
\end{aligned}\right\} \tag{8}
$$

Im Falle $(n, \varkappa, \mu, \text{I} \to n', \varkappa', \mu', \text{II})$ lauten die Stromkomponenten:

$$
\left.\begin{aligned}
J_x = {} & e c \{[(\varkappa-\mu)\,\widetilde{R}_2(r)\,R'_4(r)\,P^{\mu}_{\varkappa}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'+1}_{\varkappa'}(\cos\vartheta) \\
& -(\varkappa+\mu)\,\widetilde{R}_4(r)\,R'_2(r)\,P^{\mu}_{\varkappa-1}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'+1}_{\varkappa'-1}(\cos\vartheta)]\,e^{i(\mu'-\mu+1)\varphi} \\
& +[(\varkappa'-\mu')\,\widetilde{R}_2(r)\,R'_4(r)\,P^{\mu+1}_{\varkappa}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'}_{\varkappa'}(\cos\vartheta) \\
& -(\varkappa'+\mu')\,\widetilde{R}_4(r)\,R'_2(r)\,P^{\mu+1}_{\varkappa-1}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'}_{\varkappa'-1}(\cos\vartheta)]\,e^{i(\mu'-\mu-1)\varphi}\}. \\
J_y = {} & i e c \{[(\varkappa-\mu)\,\widetilde{R}_2(r)\,R'_4(r)\,P^{\mu}_{\varkappa}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'+1}_{\varkappa'}(\cos\vartheta) \\
& -(\varkappa+\mu)\,\widetilde{R}_4(r)\,R'_2(r)\,P^{\mu}_{\varkappa-1}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'+1}_{\varkappa'-1}(\cos\vartheta)]\,e^{i(\mu'-\mu+1)\varphi} \\
& +[(\varkappa'+\mu')\,\widetilde{R}_4(r)\,R'_2(r)\,P^{\mu+1}_{\varkappa-1}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'}_{\varkappa'-1}(\cos\vartheta) \\
& -(\varkappa'-\mu')\,\widetilde{R}_2(r)\,R'_4(r)\,P^{\mu+1}_{\varkappa}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'}_{\varkappa'}(\cos\vartheta)]\,e^{i(\mu'-\mu-1)\varphi}\}. \\
J_z = {} & e c \{\widetilde{R}_2(r)\,R'_4(r)[(\varkappa-\mu)(\varkappa'-\mu')\,P^{\mu}_{\varkappa}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'}_{\varkappa'}(\cos\vartheta) \\
& -P^{\mu+1}_{\varkappa}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'+1}_{\varkappa'}(\cos\vartheta)] \\
& +\widetilde{R}_4(r)\,R'_2(r)[(\varkappa+\mu)(\varkappa'+\mu')\,P^{\mu}_{\varkappa-1}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'}_{\varkappa'-1}(\cos\vartheta) \\
& -P^{\mu+1}_{\varkappa-1}(\cos\vartheta)\,P^{\mu'+1}_{\varkappa'-1}(\cos\vartheta)]\}\,e^{i(\mu'-\mu)\varphi}.
\end{aligned}\right\} \tag{9}
$$

Die Eigenfunktionen sind mit einem Normierungsfaktor

$$\frac{1}{N} = K \cdot \frac{1}{N_{\vartheta\varphi}}$$

zu multiplizieren, worin[1])

$$\frac{1}{N_{\vartheta\varphi}} = \sqrt{\frac{(\varkappa-\mu-1)!}{4\pi(\varkappa+\mu)!}} \tag{10}$$

den Winkelanteil und K den radialen Anteil bedeutet.

[1]) K. Bechert, a. a. O.

§ 3. Bestimmung des Vektorpotentials. Das Vektorpotential $\mathfrak{A}$[1]) einer Quadrupollichtquelle in einem Punkte $P(x, y, z)$ in der Entfernung r von der Lichtquelle ist durch[2])

$$\mathfrak{A} = \frac{2\pi i \nu}{c^2} \cdot \frac{e^{-\frac{2\pi i \nu}{c} r}}{r^2} \int J \cdot (x x_1 + y y_1 + z z_1)\, d\tau_1 \qquad (11)$$

gegeben, wo (x_1, y_1, z_1) einen Punkt des Integrationsgebiets, $d\tau_1$ das ihm entsprechende Volumenelement, ν die Schwingungsfrequenz des ausgestrahlten Lichtes bezeichnet. Sind $\mathfrak{i}$, $\mathfrak{j}$, $\mathfrak{k}$ die Einheitsvektoren in der x-, y-, z-Richtung, so wird:

$$\mathfrak{A} = \frac{2\pi i \nu}{c^2} \cdot \frac{e^{-\frac{2\pi i \nu}{c} r}}{r^2} \cdot \{\mathfrak{i}(x B_x^x + y B_y^x + z B_z^x) + \mathfrak{j}(x B_x^y + y B_y^y + z B_z^y) + \mathfrak{k}(x B_x^z + y B_y^z + z B_z^z)\}, \qquad (12)$$

worin

$$B_y^x = \int y_1 J_x\, d\tau_1 \quad \text{usf.}$$

bedeutet. Führt man zur Abkürzung die Bezeichnungen

$$B_x^{x \mp iy} = \int (x_1 - i y_1)(J_x + i J_y)\, d\tau_1,$$

$$B_z^{x - iy} = \int z_1 (J_x - i J_y)\, d\tau_1 \quad \text{usf.}$$

ein, so wird

$$\left.\begin{aligned}
B_x^x &= \frac{1}{4}[B_{x+iy}^{x+iy} + B_{x+iy}^{x-iy} + B_{x-iy}^{x+iy} + B_{x-iy}^{x-iy}],\\
B_y^x &= \frac{1}{4i}[B_{x+iy}^{x+iy} + B_{x+iy}^{x-iy} - B_{x-iy}^{x+iy} - B_{x-iy}^{x-iy}],\\
B_z^x &= \frac{1}{2}[B_z^{x+iy} + B_z^{x-iy}],\\
B_x^y &= \frac{1}{4i}[B_{x+iy}^{x+iy} - B_{x+iy}^{x-iy} + B_{x-iy}^{x+iy} - B_{x-iy}^{x-iy}],\\
B_y^y &= -\frac{1}{4}[B_{x+iy}^{x+iy} - B_{x+iy}^{x-iy} - B_{x-iy}^{x+iy} + B_{x-iy}^{x-iy}],\\
B_z^y &= \frac{1}{2i}[B_z^{x+iy} - B_z^{x-iy}],\\
B_x^z &= \frac{1}{2}[B_{x+iy}^z + B_{x-iy}^z],\\
B_y^z &= \frac{1}{2i}[B_{x+iy}^z - B_{x-iy}^z].
\end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

[1]) Zu unterscheiden vom gleichbezeichneten Vektorpotential in Gleichung (1).

[2]) A. Rubinowicz, ZS. f. Phys. **53**, 267, 1929; **61**, 338, 1930.

Wenn man in (13) Polarkoordinaten einführt, kann man auf Grund von (7), (8) und (9) leicht einsehen, daß B_{x+iy}^{x+iy} einem Übergang $\mu \to \mu - 2$, $B_{x-iy}^{x-iy} - \mu \to \mu + 2$, B_z^{x+iy} und $B_{x+iy}^{z} - \mu \to \mu - 1$, B_z^{x-iy} und $B_{x-iy}^{z} - \mu \to \mu + 1$, B_{x-iy}^{x+iy}, B_{x+iy}^{x-iy} und $B_z^z - \mu \to \mu$ entspricht. Diese Momente lassen sich mit Hilfe der Relationen

$$\left.\begin{aligned} \sin\vartheta\, P_\nu^\mu(\cos\vartheta) &= \frac{1}{2\nu+1}\{P_{\nu+1}^{\mu+1}(\cos\vartheta) - P_{\nu-1}^{\mu+1}(\cos\vartheta)\},\\ \cos\vartheta\, P_\nu^\mu(\cos\vartheta) &= \frac{\nu-\mu+1}{2\nu+1} P_{\nu+1}^\mu(\cos\vartheta) + \frac{\nu+\mu}{2\nu+1} P_{\nu-1}^\mu(\cos\vartheta) \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

und der Normierungsrelation der zugeordneten Kugelfunktionen

$$\left.\begin{aligned} \int_0^\pi P_\nu^\mu(\cos\vartheta)\, P_n^\mu(\cos\vartheta)\sin\vartheta\, d\vartheta &= \frac{2}{2\nu+1}\cdot\frac{(\nu+\mu)!}{(\nu-\mu)!} && n = \nu\\ &= 0 && n \neq \nu \end{aligned}\right\}$$

leicht berechnen.

α) Für die Übergänge $(n, \varkappa, \mathrm{I} \to n', \varkappa+2, \mathrm{I})$[1] und $(n, \varkappa, \mathrm{II} \to n', \varkappa+2, \mathrm{II})$ erhält man:

$$\left.\begin{aligned} B_{x+iy}^{x+iy} &= -A_{\varkappa+2}^{\varkappa}\sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa-\mu+1)(\varkappa-\mu+2)(\varkappa-\mu+3)},\\ B_{x-iy}^{x-iy} &= -A_{\varkappa+2}^{\varkappa}\sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa+\mu+2)(\varkappa+\mu+3)(\varkappa+\mu+4)},\\ B_z^{x+iy} &= B_{x+iy}^{z} = A_{\varkappa+2}^{\varkappa}\sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa-\mu)(\varkappa-\mu+1)(\varkappa-\mu+2)},\\ B_z^{x-iy} &= B_{x-iy}^{z} = -A_{\varkappa+2}^{\varkappa}\sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa+\mu+1)(\varkappa+\mu+2)(\varkappa+\mu+3)},\\ B_z^z &= -A_{\varkappa+2}^{\varkappa}\sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa-\mu+1)(\varkappa+\mu+1)(\varkappa+\mu+2)},\\ B_{x+iy}^{x-iy} &= B_{x-iy}^{x+iy} = A_{\varkappa+2}^{\varkappa}\sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa-\mu+1)(\varkappa+\mu+1)(\varkappa+\mu+2)}, \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

wobei

$$A_{\varkappa+2}^{\varkappa} = \frac{2ecKK'}{(2\varkappa+1)(2\varkappa+3)}\int_0^\infty r_1^3\,\widetilde{R}_2(r_1)\,R_4'(r_1)\,dr_1$$

für den Übergang $(n, \varkappa, \mathrm{I} \to n', \varkappa+2, \mathrm{I})$ und weiter:

$$A_{\varkappa+2}^{\varkappa} = \frac{2ecKK'}{(2\varkappa+1)(2\varkappa+3)}\int_0^\infty r_1^3\,\widetilde{R}_4(r_1)\,R_2'(r_1)\,dr_1$$

für den Übergang $(n, \varkappa, \mathrm{II} \to n', \varkappa+2, \mathrm{II})$ zu setzen ist.

[1]) Der Zusammenhang zwischen den hier verwendeten und den in der Spektroskopie benutzten Bezeichnungen ist am Schlusse der Arbeit gegeben.

β) Für die Übergänge $(n, \varkappa, \mathrm{I} \to n', \varkappa - 2, \mathrm{I})$ und $(n, \varkappa, \mathrm{II} \to n', \varkappa - 2, \mathrm{II})$ ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned}
B_{x+iy}^{\varkappa+iy} &= -A_{\varkappa-2}^{\varkappa}\sqrt{(\varkappa+\mu-3)(\varkappa+\mu-2)(\varkappa+\mu-1)(\varkappa+\mu)},\\
B_{x-iy}^{\varkappa-iy} &= -A_{\varkappa-2}^{\varkappa}\sqrt{(\varkappa-\mu-4)(\varkappa-\mu-3)(\varkappa-\mu-2)(\varkappa-\mu-1)},\\
B_{x}^{\varkappa+iy} &= B_{x+iy}^{\varkappa} = -A_{\varkappa-2}^{\varkappa}\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa+\mu-1)(\varkappa+\mu-2)(\varkappa-\mu-1)},\\
B_{x}^{\varkappa-iy} &= B_{x-iy}^{\varkappa} = A_{\varkappa-2}^{\varkappa}\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)(\varkappa-\mu-2)(\varkappa-\mu-3)},\\
B_{z}^{\varkappa} &= -A_{\varkappa-2}^{\varkappa}\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa+\mu-1)(\varkappa-\mu-1)(\varkappa-\mu-2)},\\
B_{x+iy}^{\varkappa-iy} &= B_{x-iy}^{\varkappa+iy} = A_{\varkappa-2}^{\varkappa}\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa+\mu-1)(\varkappa-\mu-1)(\varkappa-\mu-2)}.
\end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Dabei bedeutet

$$A_{\varkappa-2}^{\varkappa} = \frac{2ecKK'}{(2\varkappa-1)(2\varkappa-3)}\int_0^{\infty} r_1^3\,\widetilde{R}_4(r_1)\,R_2'(r_1)\,dr_1$$

für den Übergang $(n, \varkappa, \mathrm{I} \to n', \varkappa - 2, \mathrm{I})$ und

$$A_{\varkappa-2}^{\varkappa} = \frac{2ecKK'}{(2\varkappa-1)(2\varkappa-3)}\int_0^{\infty} r_1^3\,\widetilde{R}_4(r_1)\,R_2'(r_1)\,dr_1$$

für $(n, \varkappa, \mathrm{II} \to n', \varkappa - 2, \mathrm{II})$.

γ) Für die Übergänge $(n, \varkappa, \mathrm{I} \to n', \varkappa + 1, \mathrm{II})$ und $(n, \varkappa, \mathrm{II} \to n', \varkappa + 1, \mathrm{I})$ erhält man:

$$\left.\begin{aligned}
B_{x+iy}^{\varkappa+iy} &= A_{\varkappa+1}^{\varkappa}\sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa-\mu+1)(\varkappa-\mu+2)(\varkappa+\mu)},\\
B_{x-iy}^{\varkappa-iy} &= -A_{\varkappa+1}^{\varkappa}\sqrt{(\varkappa-\mu-1)(\varkappa+\mu+1)(\varkappa+\mu+2)(\varkappa+\mu+3)},\\
B_{x+iy}^{\varkappa} &= -\tfrac{1}{4}A_{\varkappa+1}^{\varkappa}(2\varkappa+4\mu+1)\sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa-\mu+1)}\\
&\qquad -B_{\varkappa+1}^{\varkappa}\sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa-\mu+1)},\\
B_{z}^{\varkappa+iy} &= -\tfrac{1}{4}A_{\varkappa+1}^{\varkappa}(2\varkappa+4\mu+1)\sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa-\mu+1)}\\
&\qquad +B_{\varkappa+1}^{\varkappa}\sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa-\mu+1)},\\
B_{x-iy}^{\varkappa} &= -\tfrac{1}{4}A_{\varkappa+1}^{\varkappa}(2\varkappa-4\mu-3)\sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa+\mu+2)}\\
&\qquad -B_{\varkappa+1}^{\varkappa}\sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa+\mu+2)},\\
B_{z}^{\varkappa-iy} &= -\tfrac{1}{4}A_{\varkappa+1}^{\varkappa}(2\varkappa-4\mu-3)\sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa+\mu+2)}\\
&\qquad +B_{\varkappa+1}^{\varkappa}\sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa+\mu+2)},\\
B_{z}^{\varkappa} &= \tfrac{1}{2}A_{\varkappa+1}^{\varkappa}(2\mu+1)\sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa-\mu)},\\
B_{x+iy}^{\varkappa-iy} &= -\tfrac{1}{2}A_{\varkappa+1}^{\varkappa}(2\mu+1)\sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa-\mu)}\\
&\qquad -2B_{\varkappa+1}^{\varkappa}\sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa-\mu)},\\
B_{x-iy}^{\varkappa+iy} &= -\tfrac{1}{2}A_{\varkappa+1}^{\varkappa}(2\mu+1)\sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa-\mu)}\\
&\qquad +2B_{\varkappa+1}^{\varkappa}\sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa-\mu)},
\end{aligned}\right\} \quad (17)$$

worin

$$A^{\varkappa}_{\varkappa+1} = \frac{2\,e\,c\,K\,K'}{2\varkappa+1}\int_0^{\infty} r_1^3 \left\{\frac{1}{2\varkappa-1}\,\widetilde{R}_4(r_1)\,R_2'(r_1) - \frac{1}{2\varkappa+3}\,\widetilde{R}_2(r_1)\,R_4'(r_1)\right\} dr_1,$$

$$B^{\varkappa}_{\varkappa+1} = \frac{e\,c\,K\,K'}{2(2\varkappa+1)}\int_0^{\infty} r_1^3 \left\{\widetilde{R}_2(r_1)\,R_4'(r_1) - \widetilde{R}_4(r_1)\,R_2'(r_1)\right\} dr_1$$

für den Übergang $(n, \varkappa, \mathrm{I} \to n', \varkappa+1, \mathrm{II})$ und

$$A^{\varkappa}_{\varkappa+1} = \frac{2\,e\,c\,K\,K'}{2\varkappa+1}\int_0^{\infty} r_1^3 \left\{\frac{1}{2\varkappa-1}\,\widetilde{R}_2(r_1)\,R_4'(r_1) - \frac{1}{2\varkappa+3}\,\widetilde{R}_4(r_1)\,R_4'(r_1)\right\} dr_1,$$

$$B^{\varkappa}_{\varkappa+1} = -\frac{e\,c\,K\,K'}{2(2\varkappa+1)}\int_0^{\infty} r_1^3 \left\{\widetilde{R}_2(r_1)\,R_4'(r_1) - \widetilde{R}_4(r_1)\,R_2'(r_1)\right\} dr;$$

für den Übergang $(n, \varkappa, \mathrm{II} \to n', \varkappa+1, \mathrm{I})$ bezeichnet.

δ) Für die Übergänge $(n, \varkappa, \mathrm{I} \to n', \varkappa-1, \mathrm{II})$ und $(n, \varkappa, \mathrm{II} \to n', \varkappa-1, \mathrm{I})$ ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned}
B^{x+iy}_{x+iy} &= A^{\varkappa}_{\varkappa-1}\sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa+\mu)(\varkappa+\mu-1)(\varkappa+\mu-2)},\\
B^{x-iy}_{x-iy} &= -A^{\varkappa}_{\varkappa-1}\sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa-\mu-1)(\varkappa-\mu-2)(\varkappa-\mu-3)},\\
B^{z}_{x+iy} &= \tfrac{1}{4}A^{\varkappa}_{\varkappa-1}(2\varkappa-4\mu-1)\sqrt{(\varkappa+\mu-1)(\varkappa+\mu)}\\
&\quad - B^{\varkappa}_{\varkappa-1}\sqrt{(\varkappa+\mu-1)(\varkappa+\mu)},\\
B^{x+iy}_{z} &= \tfrac{1}{4}A^{\varkappa}_{\varkappa-1}(2\varkappa-4\mu-1)\sqrt{(\varkappa+\mu-1)(\varkappa+\mu)}\\
&\quad + B^{\varkappa}_{\varkappa-1}\sqrt{(\varkappa+\mu-1)(\varkappa+\mu)},\\
B^{z}_{x-iy} &= \tfrac{1}{4}A^{\varkappa}_{\varkappa-1}(2\varkappa+4\mu+3)\sqrt{(\varkappa-\mu-2)(\varkappa-\mu-1)}\\
&\quad - B^{\varkappa}_{\varkappa-1}\sqrt{(\varkappa-\mu-2)(\varkappa-\mu-1)},\\
B^{x-iy}_{z} &= \tfrac{1}{4}A^{\varkappa}_{\varkappa-1}(2\varkappa+4\mu+3)\sqrt{(\varkappa-\mu-2)(\varkappa-\mu-1)}\\
&\quad + B^{\varkappa}_{\varkappa-1}\sqrt{(\varkappa-\mu-2)(\varkappa-\mu-1)},\\
B^{z} &= -\tfrac{1}{2}A^{\varkappa}_{\varkappa-1}(2\mu+1)\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)},\\
B^{x-iy}_{x+iy} &= \tfrac{1}{2}A^{\varkappa}_{\varkappa-1}(2\mu+1)\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)}\\
&\quad + 2\,B^{\varkappa}_{\varkappa-1}\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)},\\
B^{x+iy}_{x-iy} &= \tfrac{1}{2}A^{\varkappa}_{\varkappa-2}(2\mu+1)\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)}\\
&\quad - 2\,B^{\varkappa}_{\varkappa-1}\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)},
\end{aligned}\right\} \quad (18)$$

worin

$$A^{\varkappa}_{\varkappa-1} = \frac{2ecKK'}{2\varkappa-1}\int_0^{\infty} r_1^3\left\{\frac{1}{2\varkappa+1}\widetilde{R}_3(r_1)R_4'(r_1) - \frac{1}{2\varkappa-3}\widetilde{R}_4(r_1)R_2'(r_1)\right\}dr_1,$$

$$B^{\varkappa}_{\varkappa-1} = \frac{ecKK'}{2(2\varkappa-1)}\int_0^{\infty} r_1^3\{\widetilde{R}_2(r_1)R_4'(r_1) - \widetilde{R}_4(r_1)R_2'(r_1)\}dr$$

für den Übergang $(n, \varkappa, \mathrm{I} \to n', \varkappa-1, \mathrm{II})$ und weiter

$$A^{\varkappa}_{\varkappa-1} = \frac{2ecKK'}{2\varkappa-1}\int_0^{\infty} r_1^3\left\{\frac{1}{2\varkappa+1}\cdot\widetilde{R}_4(r_1)R_2'(r_1) - \frac{1}{2\varkappa-3}\cdot\widetilde{R}_2(r_1)R_4'(r_1)\right\}dr_1,$$

$$B^{\varkappa}_{\varkappa-1} = -\frac{ecKK'}{2(2\varkappa-1)}\int_0^{\infty} r_1^3\{\widetilde{R}_2(r_1)R_4'(r_1) - \widetilde{R}_4(r_1)R_2'(r_1)\}dr_1$$

für den Übergang $(n, \varkappa, \mathrm{II} \to n', \varkappa-1, \mathrm{I})$ bedeutet.

ε) Schließlich gelten für den Übergang $\varkappa \to \varkappa$ die Relationen:

$$\left.\begin{aligned}
B^{\varkappa+i\eta}_{\varkappa+i\eta} &= A^{\varkappa}_{\varkappa}\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa+\mu-1)(\varkappa-\mu)(\varkappa-\mu+1)},\\
B^{\varkappa-i\eta}_{\varkappa-i\eta} &= A^{\varkappa}_{\varkappa}\sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa+\mu+2)(\varkappa-\mu-1)(\varkappa-\mu-2)},\\
B^{\varkappa}_{\varkappa+i\eta} &= -A^{\varkappa}_{\varkappa}\mu\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu)} - 4B^{\varkappa}_{\varkappa}\varkappa\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu)},\\
B^{\varkappa+i\eta}_{\varkappa} &= -A^{\varkappa}_{\varkappa}\mu\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu)} + 4B^{\varkappa}_{\varkappa}\varkappa\sqrt{(\varkappa+\mu)(\mu-\mu)},\\
B^{\varkappa}_{\varkappa-i\eta} &= -A^{\varkappa}_{\varkappa}(\mu+1)\sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa-\mu-1)}\\
&\qquad + 4B^{\varkappa}_{\varkappa}\varkappa\sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa-\mu-1)},\\
B^{\varkappa-i\eta}_{\varkappa} &= -A^{\varkappa}_{\varkappa}(\mu+1)\sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa-\mu-1)}\\
&\qquad - 4B^{\varkappa}_{\varkappa}\varkappa\sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa-\mu-1)},\\
B^{\varkappa}_{\varkappa} &= -\tfrac{1}{2}A^{\varkappa}_{\varkappa}(2\varkappa^2-2\mu^2-2\mu-1),\\
B^{\varkappa+i\eta}_{\varkappa-i\eta} &= -A^{\varkappa}_{\varkappa}(\varkappa^2+\mu^2+\mu) - 4B^{\varkappa}_{\varkappa}\varkappa(2\mu+1),\\
B^{\varkappa-i\eta}_{\varkappa+i\eta} &= -A^{\varkappa}_{\varkappa}(\varkappa^2+\mu^2+\mu) + 4B^{\varkappa}_{\varkappa}\varkappa(2\mu+1),
\end{aligned}\right\} \quad (19)$$

wenn man

$$A^{\varkappa}_{\varkappa} = \frac{2ecKK'}{(2\varkappa+1)(2\varkappa-1)}\int_0^{\infty} r_1^3\{\widetilde{R}_3(r_1)R_4'(r_1) + \widetilde{R}_4(r_1)R_2'(r_1)\}dr_1,$$

$$B^{\varkappa}_{\varkappa} = \pm\frac{ecKK'}{2(2\varkappa+1)(2\varkappa-1)}\int_0^{\infty} r_1^3\{\widetilde{R}_3(r_1)R_4'(r_1) - \widetilde{R}_4(r_1)R_2'(r_1)\}dr_1$$

setzt, wobei das Vorzeichen + für den Übergang $(n, \varkappa, \mathrm{I} \to n', \varkappa, \mathrm{I})$ und − für $(n, \varkappa, \mathrm{II} \to n', \varkappa, \mathrm{II})$ zu nehmen ist.

Die Faktoren $A^z_{z'}$ und $B^z_{z'}$ lassen sich auf Grund der Relationen (5) umformen. Es folgt nämlich aus (5)

$$i\frac{d}{dr_1}[\widetilde{R}_2(r_1)R'_4(r_1)+\widetilde{R}_4(r_1)R'_2(r_1)]+i\frac{2-k+k'}{r_1}\widetilde{R}_4(r_1)R'_2(r_1)$$
$$+i\frac{2+k-k'}{r_1}\widetilde{R}_2(r_1)R'_4(r_1)$$
$$=\frac{2\pi}{hc}[E_k-E_{k'}]\{\widetilde{R}_2(r_1)R'_2(r_1)+\widetilde{R}_4(r_1)R'_4(r_1)\}, \tag{20}$$

$$i\frac{d}{dr_1}[\widetilde{R}_4(r_1)R'_4(r_1)+\widetilde{R}_2(r_1)R'_2(r_1)]+i\frac{2-k-k'}{r_1}\widetilde{R}_4(r_1)R'_4(r_1)$$
$$+i\frac{2+k+k'}{r_1}\widetilde{R}_2(r_1)R'_2(r_1)$$
$$=\frac{2\pi}{hc}[E_k-E_{k'}]\{\widetilde{R}_2(r_1)R'_4(r_1)+\widetilde{R}_4(r_1)R'_2(r_1)\}$$
$$+\frac{4\pi}{hc}E_0\{\widetilde{R}_2(r_1)R'_4r_1)-\widetilde{R}_4(r_1)R'_2(r_1)\}. \tag{21}$$

Durch partielle Integration von (20) und (21) erhält man:

$$i(k'-k-2)\int_0^\infty r_1^3\widetilde{R}_4(r_1)R'_2(r_1)dr_1+i(k-k'-2)\int_0^\infty r_1^3\widetilde{R}_2(r_1)R'_4(r_1)dr_1$$
$$=\frac{2\pi\nu}{c}\int_0^\infty r_1^4\{\widetilde{R}_4(r_1)R'_4(r_1)+\widetilde{R}_2(r_1)R'_2(r_1)\}dr_1, \tag{20a}$$

$$i(k'+k-1)\int_0^\infty r_1^2\widetilde{R}_2(r_1)R'_2(r_1)dr_1-i(k'+k+1)\int_0^\infty r_1^2\widetilde{R}_4(r_1)R'_4(r_1)dr_1$$
$$=\frac{2\pi\nu}{c}\int_0^\infty r_1^3\{\widetilde{R}_2(r_1)R'_4(r_1)+\widetilde{R}_4(r_1)R'_2(r_1)\}dr_1$$
$$+\frac{4\pi m_0c}{h}\int_0^\infty r_1^3\{\widetilde{R}_2(r_1)R'_4(r_1)-\widetilde{R}_4(r_1)R'_2(r_1)\}dr_1, \tag{21a}$$

wo $\nu=E_k-E_{k'}/h$ bedeutet.

Da aber in (21a) $2\pi\nu/c$ klein ist gegenüber $4\pi m_0c/h$, so kann man das zweite Glied auf der rechten Seite von (21a) vernachlässigen.

Nach Einsetzen der Werte für k und k' in (20a) ergibt sich dann:

$$\left.\begin{aligned} A^{\varkappa}_{\varkappa+2} &= \frac{1}{(2\varkappa+1)(2\varkappa+3)}\cdot W,\\ A^{\varkappa}_{\varkappa+1} &= \frac{4}{(2\varkappa-1)(2\varkappa+1)(2\varkappa+3)}\cdot W,\\ A^{\varkappa}_{\varkappa} &= \frac{2}{(2\varkappa+1)(2\varkappa-1)}\,W,\\ A^{\varkappa}_{\varkappa-1} &= -\frac{4}{(2\varkappa-3)(2\varkappa-1)(2\varkappa+1)}\,W,\\ A^{\varkappa}_{\varkappa-2} &= \frac{1}{(2\varkappa-3)(2\varkappa-1)}\,W, \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

wobei

$$W = \pi i v e K K' \int_0^\infty r_1^4 \{\widetilde{R}_4(r_1) R_4'(r_1) + \widetilde{R}_2(r_1) R_2'(r_1)\}\, dr_1$$

bedeutet.

Führt man zur Abkürzung die Bezeichnungen

$$U_1 = \frac{ihcKK'}{4\pi m_0}\int_0^\infty r_1^2 \widetilde{R}_2(r_1) R_2'(r_1)\, dr_1,$$

$$U_2 = \frac{ihcKK'}{4\pi m_0}\int_0^\infty r_1^2 \widetilde{R}_4(r_1) R_4'(r_1)\, dr_1$$

ein, so folgt analog aus (21a)

$$\left.\begin{aligned} B^{\varkappa,\,\mathrm{II}}_{\varkappa,\,\mathrm{II}} &= \frac{1}{2(2\varkappa-1)}\,U_1 - \frac{1}{2(2\varkappa+1)}\,U_2,\\ B^{\varkappa,\,\mathrm{I}}_{\varkappa,\,\mathrm{I}} &= \frac{1}{2(2\varkappa+1)}\,U_1 - \frac{1}{2(2\varkappa-1)}\,U_2,\\ B^{\varkappa,\,\mathrm{I}}_{\varkappa+1,\,\mathrm{II}} &= -\frac{1}{2\varkappa-1}\cdot U_1, \quad B^{\varkappa,\,\mathrm{II}}_{\varkappa+1,\,\mathrm{I}} = \frac{1}{2\varkappa+1}\,U_2,\\ B^{\varkappa,\,\mathrm{I}}_{\varkappa-1,\,\mathrm{II}} &= -\frac{1}{2\varkappa-1}\,U_2, \quad B^{\varkappa,\,\mathrm{II}}_{\varkappa-1,\,\mathrm{I}} = \frac{1}{2\varkappa-1}\,U_1. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

§ 4. Polarisation und Intensität des ausgestrahlten Lichtes. Im Punkte $P(x, y, z)$, für den die elektrische Feldstärke angegeben werden soll, errichten wir ein durch die Einheitsvektoren $\mathfrak{i}'$, $\mathfrak{j}'$, $\mathfrak{k}'$ festgelegtes Koordinatensystem[1]). $\mathfrak{i}'$ möge in die Richtung des Radiusvektors $\mathfrak{r}$ fallen, $\mathfrak{j}'$ mit der Tangente des Breitenkreises zusammenfallen und zwar so, daß seine

[1]) Für das zunächst folgende vgl. A. Rubinowicz, ZS. f. Phys. **61**, 338, 1930.

Richtung wachsenden φ-Werten entspricht. $\mathfrak{k}'$ solle parallel einem Meridiankreis in der Richtung der abnehmenden ϑ-Werte verlaufen. Den Winkel zwischen $\mathfrak{k}'$ und der Richtung des magnetischen Feldes (z-Richtung) wollen wir mit α bezeichnen.

Es wird dann

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{i} &= \mathfrak{i}' \cos\alpha \cos\varphi - \mathfrak{j}' \sin\varphi - \mathfrak{k}' \sin\alpha \cos\varphi, \\ \mathfrak{j} &= \mathfrak{i}' \cos\alpha \sin\varphi + \mathfrak{j}' \cos\varphi - \mathfrak{k}' \sin\alpha \sin\varphi, \\ \mathfrak{k} &= \mathfrak{i}' \sin\alpha + \mathfrak{k}' \cos\alpha. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ wird in Unendlichen durch die Projektion $\mathfrak{A}_\perp$ des Vektorpotentials $\mathfrak{A}$ auf die zum Radiusvektor r senkrechte Ebene gegeben. Es wird nämlich:

$$\mathfrak{E} = -\frac{2\pi i \nu}{c} \mathfrak{A}_\perp. \tag{25}$$

Nach Einsetzung von (24) für $\mathfrak{i}$, $\mathfrak{j}$, $\mathfrak{k}$ und unter Berücksichtigung, daß

$$x = r\cos\alpha\cos\varphi, \quad y = r\cos\alpha\sin\varphi, \quad z = r\sin\alpha,$$

ergibt sich aus (12), (13) und (25):

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E} = \left(\frac{2\pi\nu}{c}\right)^2 \cdot \frac{e^{-\frac{2\pi i \nu}{c} r}}{4rc} \Big\{ & - i B^{x+iy}_{x+iy} e^{-2i\varphi} \left(\mathfrak{j}' \cos\alpha - i\mathfrak{k}' \frac{\sin 2\alpha}{2}\right) \\ & + i B^{x-iy}_{x-iy} e^{2i\varphi} \left(\mathfrak{j}' \cos\alpha + i\mathfrak{k}' \frac{\sin 2\alpha}{2}\right) \\ & - i (B^{x+iy}_z + B^z_{x+iy}) e^{-i\varphi} (\mathfrak{j}' \sin\alpha + i\mathfrak{k}' \cos 2\alpha) \\ & + i (B^z_{x+iy} - B^{x+iy}_z) e^{-i\varphi} (\mathfrak{j}' \sin\alpha - i\mathfrak{k}') \\ & + i (B^{x-iy}_z + B^z_{x-iy}) e^{i\varphi} (\mathfrak{j}' \sin\alpha - i\mathfrak{k}' \cos 2\alpha) \\ & - i (B^z_{x-iy} - B^{x-iy}_z) e^{i\varphi} (\mathfrak{j}' \sin\alpha + i\mathfrak{k}') \\ & + \mathfrak{k}' \sin 2\alpha [2 B^z_z - \tfrac{1}{2} (B^{x+iy}_{x-iy} + B^{x-iy}_{x+iy})] \\ & + i [B^{x-iy}_{x+iy} - B^{x+iy}_{x-iy}] \mathfrak{j}' \cos\alpha \Big\}. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Es entspricht bekanntlich $\mathfrak{j}' a + i\mathfrak{k}' b$ einer rechts polarisierten Welle, wenn a und b gleiches Vorzeichen haben, und einer linkspolarisierten Welle, wenn sie ungleich bezeichnet sind. Für die Übergänge $\varkappa \to \varkappa + 2$ und $\varkappa \to \varkappa - 2$ ist:

$$B^z_{x+iy} = B^{x+iy}_z, \quad B^z_{x-iy} = B^{x-iy}_z, \quad B^{x-iy}_{x+iy} = B^{x+iy}_{x-iy}. \tag{27}$$

Für diese Übergänge stimmen also die Polarisationen und wegen (15) und (16) die Intensitäten der Zeemankomponenten mit den von Rubinowicz[1]) gefundenen überein.

[1]) A. Rubinowicz, a. a. O.

Wir wollen nun zeigen, daß in $\mathfrak{E}$ die Glieder:

$$\left.\begin{aligned} & C\,(B_{x+iy}^{z} - B_{z}^{x+iy})\,e^{-i\varphi}\,(\mathfrak{j}'\sin\alpha - \mathfrak{k}'), \\ & -C\,(B_{x-iy}^{z} - B_{z}^{x-iy})\,e^{i\varphi}\,(\mathfrak{j}'\sin\alpha + \mathfrak{k}'), \\ & C\,(B_{x+iy}^{x-iy} - B_{x-iy}^{x+iy})\,\mathfrak{j}'\cos\alpha \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

$\left(C = i\left(\frac{2\pi\nu}{c}\right)^{2}\cdot\frac{e^{-\frac{2\pi i\nu}{c}r}}{4\pi c}\right)$ von kleinerer Größenordnung sind als die übrigen in $\mathfrak{E}$ auftretenden. Zu diesem Zwecke wollen wir das Verhältnis der in (28) gemäß (17), (18), (19) und (23) auftretenden Integrale U_1 und U_2 zu dem in den übrigen Gliedern auftretenden Integral W abschätzen. Dazu setzen wir ein Coulombsches Zentralfeld voraus.

Dann ist[1]):

$$\left.\begin{aligned} R_2(r) &= -\frac{\sqrt{1-\frac{E}{E_0}}}{2\gamma+n_r}\cdot \\ &\cdot(2\lambda)^{\gamma}\sum_{\nu=0}^{n_r}\frac{(-1)^{\nu}}{\nu!}(2\lambda)^{\nu}\{n_r-\nu+(k+\beta E_0)\}\binom{2\gamma+n_r}{n_r-\nu}r^{\gamma+\nu-1}e^{-\lambda r}, \\ R_4(r) &= -\frac{i\sqrt{1+\frac{E}{E_0}}}{2\gamma+n_r}\cdot \\ &\cdot(2\lambda)^{\gamma}\sum_{\nu=0}^{n_r}\frac{(-1)^{\nu}}{\nu!}(2\lambda)^{\nu}\{n_r-\nu-(k+\beta E_0)\}\binom{2\gamma+n_r}{n_r-\nu}r^{\gamma+\nu-1}e^{-\lambda r}. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Daraus erhält man in üblicher Weise[1]):

$$\left.\begin{aligned} &\int_0^{\infty} r_1^{q}\,\widetilde{R}_2(r_1)\,R_2'(r_1)\,dr_1 = \frac{\sqrt{\left(1-\frac{E}{E_0}\right)\left(1-\frac{E'}{E_0}\right)}}{(2\gamma+n_r)(2\gamma'+n_r')}\cdot\frac{\Gamma(q+\gamma+\gamma'-1)}{(\lambda+\lambda')^{q-1}} \\ &\sum_{\nu=0}^{n_r}\sum_{\mu=0}^{n_r'}\left(\frac{2\lambda}{\lambda+\lambda'}\right)^{\gamma+\nu}\left(\frac{2\lambda'}{\lambda+\lambda'}\right)^{\gamma'+\mu}\binom{2\gamma+n_r}{n_r-\nu}\binom{2\gamma'+n_r'}{n_r'-\mu}\binom{-\gamma-\gamma'-q+1}{\nu}\binom{-\gamma-\gamma'-q-\nu+1}{\mu} \\ &\cdot(n_r-\nu+k+\beta E_0)(n_r'-\mu+k'+\beta' E_0), \\ &\int_0^{\infty} r_1^{q}\,\widetilde{R}_4(r_1)\,R_4'(r_1) = \frac{\sqrt{\left(1+\frac{E}{E_0}\right)\left(1+\frac{E}{E_0}\right)}}{(2\gamma+n_r)(2\gamma'+n_r')}\cdot\frac{\Gamma(q+\gamma+\gamma'-1)}{(\lambda+\lambda')^{q-1}} \\ &\cdot\sum_{\nu=0}^{n_r}\sum_{\mu=0}^{n_r'}\left(\frac{2\lambda}{\lambda+\lambda'}\right)^{\gamma+\nu}\left(\frac{2\lambda'}{\lambda+\lambda'}\right)^{\gamma'+\mu}\binom{2\gamma+n_r}{n_r-\nu}\binom{2\gamma'+n_r'}{n_r'-\mu}\binom{-\gamma-\gamma'-q+1}{\nu}\binom{-\gamma-\gamma'-q-\nu+1}{\mu} \\ &\cdot(n_r-\nu-k-\beta E_0)(n_r'-\mu-k'-\beta' E_0). \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

[1]) K. Bechert, a. a. O.

Dabei bezeichnet:

$$\lambda = \frac{2\pi}{hc}\sqrt{E_0^2 - E_2^2}, \quad \gamma = \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}, \quad \alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}, \quad \beta = \frac{\alpha Z}{\sqrt{E_0^2 - E^2}}.$$

n_r bedeutet die radiale Quantenzahl.

Beachtet man die Sommerfeldsche Feinstrukturformel

$$\frac{E}{E_0} = \left(1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{(n_r + \gamma)^2}\right)^{-1/2},$$

so ergibt sich höchstens

$$\frac{U_1}{W} \sim \frac{h}{4\pi^2 m_0 \nu}(\lambda + \lambda')^2 \cdot \frac{\Gamma(\gamma + \gamma' + 1)}{\Gamma(\gamma + \gamma' + 3)} \cdot \frac{\sqrt{\left(1 - \frac{E}{E_0}\right)\left(1 - \frac{E'}{E_0}\right)}}{\sqrt{\left(1 + \frac{E}{E_0}\right)\left(1 + \frac{E'}{E_0}\right)}}$$

$$\sim \frac{7{,}4 \cdot 10^{-11}}{\nu} \cdot \frac{Z^4}{(\gamma + \gamma' + 2)(\gamma + \gamma' + 1)} \cdot \left(\frac{1}{n_r + \gamma} + \frac{1}{n_r' + \gamma'}\right)^2 \cdot \frac{1}{(n_r + \gamma)(n_r' + \gamma')}$$

und im sichtbaren Spektralgebiet höchstens:

$$1{,}87 \cdot 10^{-4} \frac{Z^4}{(\gamma + \gamma' + 2)(\gamma + \gamma' + 1)} \cdot \left(\frac{1}{n_r + \gamma} + \frac{1}{n_r' + \gamma'}\right)^2 \cdot \frac{1}{(n_r + \gamma)(n_r' + \gamma')}$$

bis

$$8{,}91 \cdot 10^{-5} \frac{Z^4}{(\gamma + \gamma' + 2)(\gamma + \gamma' + 1)} \cdot \left(\frac{1}{n_r + \gamma} + \frac{1}{n_r' + \gamma'}\right)^2 \cdot \frac{1}{(n_r + \gamma)(n' + \gamma)}.$$

Um U_2/W abzuschätzen, gehen wir von der Orthogonalitätsrelation

$$\int \sum_{\nu=1}^{4} \psi_\nu^{(n)} \psi_\nu^{(m)} \, d\tau = 0 \quad (n \neq m)$$

aus. Es folgt daraus für die Übergänge: $\varkappa \to \varkappa$, $\varkappa$, I $\to \varkappa - 1$, II und $\varkappa$, II $\to \varkappa + 1$, II bei $n \neq n'$).

$$\int_0^\infty r_1^2 \left\{\widetilde{R}_2(r_1) R_2'(r_1) + \widetilde{R}_4(r_1) R_4'(r_1)\right\} dr_1 = 0.$$

Man erhält also für U_2/W höchstens die Größenordnung 10^{-4}.

Die in (28) angegebenen Glieder üben infolgedessen keinen merklichen Einfluß auf die Polarisationen und Intensitäten der Aufspaltungs-

komponenten aus. Es ergeben sich also in der betrachteten Näherung die Polarisations- und Intensitätsformeln von Rubinowicz.

Oben wurden die Quantenzustände durch die Zahlen n, $\varkappa$ und durch das System der Eigenfunktionen charakterisiert. In der nachstehenden Tabelle werden obige Bezeichnungen zur Bequemlichkeit des Lesers mit den allgemein benutzten zusammengestellt.

Übergang		Entsprechende Bezeichnung nach der Diracschen Theorie
$l \to l'$	$j \to j'$	
$l \to l+2$	$j = l+\frac{1}{2} \to j = l+\frac{5}{2}$	$\varkappa$, I $\to$ $\varkappa+2$, I
	$j = l-\frac{1}{2} \to j = l+\frac{3}{2}$	$\varkappa$, II $\to$ $\varkappa+2$, II
	$j = l+\frac{1}{2} \to j = l+\frac{3}{2}$	$\varkappa$, I $\to$ $\varkappa+1$, II
$l \to l$	$j = l+\frac{1}{2} \to j = l+\frac{1}{2}$	$\varkappa$, I $\to$ $\varkappa$, I
	$j = l-\frac{1}{2} \to j = l-\frac{1}{2}$	$\varkappa$, II $\to$ $\varkappa$, II
	$j = l-\frac{1}{2} \to j = l+\frac{1}{2}$	$\varkappa$, II $\to$ $\varkappa+1$, I
	$j = l+\frac{1}{2} \to j = l-\frac{1}{2}$	$\varkappa$, I $\to$ $\varkappa-1$, II
$l \to l-2$	$j = l-\frac{1}{2} \to j = l-\frac{3}{2}$	$\varkappa$, II $\to$ $\varkappa-1$, II
	$j = l+\frac{1}{2} \to j = l-\frac{3}{2}$	$\varkappa$, I $\to$ $\varkappa-2$, I
	$j = l-\frac{1}{2} \to j = l-\frac{5}{2}$	$\varkappa$, II $\to$ $\varkappa-2$, II

Zum Schluß möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. A. Rubinowicz für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine wertvollen Ratschläge meinen herzlichen Dank aussprechen. Ebenso bin ich Herrn J. Blaton für stete Hilfsbereitschaft zu herzlichem Dank verpflichtet.

Lemberg, Institut f. theor. Physik der Technischen Hochschule.

Verwandlungseffekt der Quadrupollinien.

Von **B. Milianczuk** in Lemberg.

(Eingegangen am 20. Januar 1932.)

Es werden mit Hilfe der von C. G. Darwin angegebenen Lösungen der Diracschen Gleichungen die Intensitäten und Polarisationen der Aufspaltungskomponenten eines Quadrupoldubletts in einem beliebigen nicht extrem starken magnetischen Felde berechnet. Aus den Formeln ergibt sich, daß im intermediären Felde eine Durchbrechung der Auswahlregel $|\Delta j| = 0, 1, 2$ und eine „magnetische Vervollständigung der Liniengruppen" zu erwarten ist. Die Ergebnisse werden ferner auf den Paschen-Back-Effekt angewandt. Es wird gezeigt, daß im „starken" magnetischen Felde ein Quartett zu erwarten ist, dessen äußere Komponenten ($\Delta m = \pm 2$) senkrecht und dessen innere parallel zum magnetischen Felde polarisiert sind. Schließlich werden die Intensitäten der Aufspaltungskomponenten des ${}^2S_{1/2} - {}^2D_{3/2, 5/2}$-Quadrupoldubletts für $\omega/\Delta\nu_n = {}^1/_{10}, {}^1/_5, {}^1/_2, 1, 2, 5, 10$ für ein „schwaches" und ein „starkes" Feld angegeben.

§ 1. Auflösung der Diracschen Gleichungen. Wir reproduzieren hier ganz kurz die Darwinsche[1]) Lösung der Diracschen Gleichungen mit Rücksicht darauf, daß wir andere Matrizen für die α_i benutzen. Die Differentialgleichungen der Diracschen Theorie lauten[2]):

$$\{\alpha_1\Omega_1 + \alpha_2\Omega_2 + \alpha_3\Omega_3 + \alpha_4\Omega_4 + A\}\,\psi = 0 \qquad (1)$$

mit den in der vorangehenden Arbeit[3]) des Verfassers benutzten Bezeichnungen.

Nehmen wir an, daß ein wasserstoffähnliches Atom sich in einem nicht extrem starken homogenen magnetischen Felde befindet. Die Richtung des Feldes soll mit der z-Richtung zusammenfallen. Dann sind die Vektorpotentialkomponenten gegeben durch:

$$\mathfrak{A}_x = -\tfrac{1}{2}H_z y, \quad \mathfrak{A}_y = \tfrac{1}{2}H_z x, \quad \mathfrak{A}_z = 0, \qquad (2)$$

wenn H_z die magnetische Feldstärke bezeichnet. Da wir die Verwandlung der Aufspaltungsgebilde der Dubletterme untersuchen, so wollen wir eine Lösung von der Form

$$\psi_\lambda = a\,\psi_\lambda^p + b\,\psi_\lambda^q, \qquad (\lambda = 1, 2, 3, 4) \qquad (3)$$

finden, wobei a und b zwei Konstante bedeuten. p bezeichnet die Energieniveaus: n, $\varkappa$, I, d. h. $l = \varkappa - 1$, $j = \varkappa - \frac{1}{2}$, während q: n, $\varkappa - 1$, II, d. h. $l = \varkappa - 1$, $j = \varkappa - \frac{3}{2}$. ψ_λ^p, ψ_λ^q sind die zugehörigen, störungsfreien Eigenfunktionen.

---

[1]) C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 654, 1928.
[2]) Vgl. A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband, S. 302ff.
[3]) Sie wird im folgenden als I zitiert.

Setzt man (3) in (1) ein und berücksichtigt (2), so erhält man:

$$\frac{i H_z}{2} \cdot \frac{\alpha}{e} [x \alpha_2 - y \alpha_1][a \psi^p + b \psi^q] + \frac{2\pi}{hc} [\alpha_4 (E - E_p)] a \psi^p + \frac{2\pi}{hc} \alpha_4 [(E - E_q)] b \psi^q = 0, \tag{4}$$

worin $\alpha = 2\pi e^2/hc$ die Feinstrukturkonstante, E_p und E_q die Energieeigenwerte des ungestörten Problems bedeuten.

Schreibt man das Gleichungssystem (4) explizite hin, multipliziert es reihenweise mit $\tilde{\psi}_1^p$, $\tilde{\psi}_2^p$, $\tilde{\psi}_3^p$, $\tilde{\psi}_4^p$ bzw. $\tilde{\psi}_1^q$, $\tilde{\psi}_2^q$, $\tilde{\psi}_3^q$, $\tilde{\psi}_4^q$ ($\sim$ soll den konjugiert komplexen Wert anzeigen), integriert über den ganzen Raum und addiert, so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} a \frac{2\pi}{hc} [E - E_p] J^p + a \frac{H_z}{2} \cdot \frac{\alpha}{e} \cdot A_p^p &= - b \cdot \frac{H_z}{2} \cdot \frac{\alpha}{e} \cdot A_p^q, \\ b \cdot \frac{2\pi}{hc} [E - E_q] J^q + b \frac{H_z}{2} \cdot \frac{\alpha}{e} \cdot A_q^q &= - a \frac{H_z}{2} \cdot \frac{\alpha}{e} \cdot A_q^p. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Hierin ist

$$\left.\begin{aligned} A_s^r &= \int r \sin\vartheta \{e^{-i\varphi} \psi_4^r \tilde{\psi}_1^s + e^{i\varphi} \psi_3^r \tilde{\psi}_2^s + e^{-i\varphi} \psi_2^r \tilde{\psi}_3^s + e^{i\varphi} \psi_1^r \tilde{\psi}_4^s\} d\tau, \\ J^r &= \int d\tau \sum \psi_\lambda^r \tilde{\psi}_\lambda^r d\tau, \\ d\tau &= r^2 \sin\vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Wenn man die Relation (21a) aus I beachtet, so kann man mittels der bekannten Formeln für die zugeordneten Kugelfunktionen die Größen A_p^p usf. berechnen. Es ergibt sich so:

$$\left.\begin{aligned} A_p^p &= \frac{2h}{m_0 c} \cdot \frac{\varkappa(2\mu+1)}{(2\varkappa+1)(2\varkappa-1)} \cdot \frac{(\varkappa+\mu)!}{(\varkappa-\mu-1)!} \cdot \\ &\quad \cdot \left\{(2\varkappa-1) \int_0^\infty r^2 \tilde{R}_2^p(r) R_2^p(r) dr - (2\varkappa+1) \int_0^\infty r^2 \tilde{R}_4^p(r) R_4^p(r) dr\right\}, \\ A_q^p &= \frac{2h}{m_0 c} \cdot \frac{1}{2\varkappa-1} \cdot \frac{(\varkappa+\mu)!}{(\varkappa-\mu-2)!} \int_0^\infty r^2 \tilde{R}_4^q(r) R_4^p(r) dr, \\ A_p^q &= \frac{2h}{m_0 c} \cdot \frac{1}{2\varkappa-1} \cdot \frac{(\varkappa+\mu)!}{(\varkappa-\mu-2)!} \int_0^\infty r^2 \tilde{R}_4^p(r) R_4^q(r) dr, \\ A_q^q &= -\frac{2h}{m_0 c} \cdot \frac{(\varkappa-1)(2\mu+1)}{(2\varkappa-1)(2\varkappa-3)} \cdot \frac{(\varkappa+\mu-1)!}{(\varkappa-\mu-2)!} \cdot \\ &\quad \cdot \left\{(2\varkappa-3) \int_0^\infty r^2 \tilde{R}_4^q(r) R_4^q(r) dr - (2\varkappa-1) \int_0^\infty r^2 \tilde{R}_3^q(r) R_3^q(r) dr\right\}, \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

$$\left.\begin{aligned} J^p &= 4\pi \cdot \frac{(\varkappa+\mu)!}{(\varkappa-\mu-1)!} \int_0^\infty r^2 \{\widetilde{R}_2^p(r) R_2^p(r) + \widetilde{R}_4^p(r) R_4^p(r)\}\, d\tau, \\ J^q &= 4\pi \cdot \frac{(\varkappa+\mu-1)!}{(\varkappa-\mu-2)!} \int_0^\infty r^2 \{\widetilde{R}_2^q(r) R_2^q(r) + \widetilde{R}_4^q(r) R_4^q(r)\}\, d\tau. \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Wir multiplizieren die beiden Gleichungen (5) miteinander und erhalten:

$$(E-E_p)(E-E_q) + (E-E_q)\cdot\frac{H_z e}{2}\cdot\frac{A_p^p}{J^p} + (E-E_q)\frac{H_z e}{2}\cdot\frac{A_q^q}{J^q} + \left(\frac{H_z e}{2}\right)^2 \cdot \frac{A_p^p \cdot A_q^q}{J^p \cdot J^q} = \left(\frac{H_z e}{2}\right)^2 \cdot \frac{A_p^q \cdot A_q^p}{J^p \cdot J^q}, \quad (8)$$

woraus man E berechnen kann.

Um die Faktoren a und b zu bestimmen, muß man außer (5) noch die Normierungsformel

$$\int \sum_{\lambda=1}^{4} \psi_\lambda \widetilde{\psi}_\lambda \, d\tau = 1$$

berücksichtigen, wobei die Integration über den ganzen Raum zu erstrecken ist. Beachtet man dabei, daß nach (7) $A_p^q = A_q^p$, so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} a^2 &= \frac{1}{J^p}\cdot\frac{E-E_q+\frac{H_z e}{2}\cdot\frac{A_q^q}{J^q}}{2E-(E_p+E_q)+\frac{H_z e}{2}\left(\frac{A_p^p}{J^p}+\frac{A_q^q}{J^q}\right)}, \\ b^2 &= \frac{1}{J^q}\cdot\frac{E-E_p+\frac{H_z e}{2}\cdot\frac{A_p^p}{J^p}}{2E-(E_p+E_q)+\frac{H_z e}{2}\left(\frac{A_p^p}{J^p}+\frac{A_q^q}{J^q}\right)}. \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Zur Abkürzung kann man (9) schreiben:

$$\left.\begin{aligned} a &= \frac{1}{N_p}\cdot A, \\ b &= \frac{1}{N_q}\cdot B, \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

wo $\frac{1}{N_p} = \frac{1}{\sqrt{J^p}}$ bzw. $\frac{1}{N_q} = \frac{1}{\sqrt{J^q}}$ der Normierungsfaktor der störungsfreien Funktionen ψ^p bzw. ψ^q ist[1]).

[1]) K. Bechert, Ann. d. Phys. **6**, 700, 1930.

Bezeichnet man mit E_s den „Termschwerpunkt“[1]) und setzt $\Delta E_n = E_p - E_q$, so folgt aus (8):

$$\left.\begin{aligned} E &= E_s - \frac{\Delta E_n}{2(2\varkappa-1)} - \frac{1}{2}\cdot\frac{H_z e}{2}\cdot\left(\frac{A_p^p}{J^p}+\frac{A_q^q}{J^q}\right) \\ &\pm\sqrt{(\Delta E_n)^2+\frac{H_z e}{2}\cdot\Delta E_n\cdot\left[\frac{A_q^q}{J^q}-\frac{A_p^p}{J^p}\right]+\frac{1}{4}\left(\frac{H_z e}{2}\right)^2\left[\left(\frac{A_p^p}{J^p}-\frac{A_q^q}{J^q}\right)^2+\frac{4A_q^p\cdot A_p^q}{J^p\cdot J^q}\right]} \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Wir wollen im folgenden von Näherungswerten Gebrauch machen. Setzt man nämlich $\lim c \to \infty$, so folgt aus I, Gleichung (5) $R_2(r) = 0$, und $R_4(r)$ wird durch die Gleichung[2])

$$\left\{\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\cdot\frac{d}{dr}-\frac{k(k-1)}{r^2}+\frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(W-V)\right\}R_4 = 0 \quad (11\,a)$$

gegeben, wobei $W = E - E_0$ bedeutet. $R_4(r)$ genügt also in diesem Grenzfall der Schrödingerschen Gleichung. Dabei ist $R_4^{\varkappa}(r) = R_4^{-\varkappa+1}(r)$. Wenn man das beachtet, ergeben sich aus (9) und (11) die Näherungswerte:

$$E = E_s - \frac{\Delta E_n}{2(2\varkappa-1)} + \frac{\omega}{2}(2\mu+1) \pm\sqrt{(\Delta E_n)^2+\frac{2(2\mu+1)}{2\varkappa-1}\omega\,\Delta E_n+\omega^2}, \quad (12)$$

$$\left.\begin{aligned} a^2 &= \frac{1}{N_p^2}\cdot\frac{\Delta E_n+\frac{2\mu+1}{2\varkappa-1}\omega \pm\sqrt{(\Delta E_n)^2+\frac{2(2\mu+1)}{2\varkappa-1}\omega\,\Delta E_n+\omega^2}}{\pm 2\sqrt{(\Delta E_n)^2+\frac{2(2\mu+1)}{2\varkappa-1}\omega\,\Delta E_n+\omega^2}}, \\ b^2 &= \frac{1}{N_q^2}\cdot\frac{-\Delta E_n-\frac{2\mu+1}{2\varkappa-1}\omega \pm\sqrt{(\Delta E_n)^2+\frac{2(2\mu+1)}{2\varkappa-1}\omega\,\Delta E_n+\omega^2}}{\pm 2\sqrt{(\Delta E_n)^2+\frac{2(2\mu+1)}{2\varkappa-1}\omega\,\Delta E_n+\omega^2}}, \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

wo $\omega = H_z e h/4\pi m_0 c$ bedeutet. Die Formel (12) stimmt mit der Voigt-Sommerfeldschen Termaufspaltungsgleichung überein.

[1]) Vgl. z. B. E. Back, Handb. d. Experimentalphys. **22**, 155, Leipzig 1926.

[2]) A. Sommerfeld, l. c. S. 338.

Setzt man $H = 0$ und benutzt die oberen der doppelten Vorzeichen, so erhält man aus (12) und (13)

$$E = E_p', \quad a^2 = \frac{1}{N_p^2}, \quad b^2 = 0,$$

d. h. das Energieniveau $(n, \varkappa, \mathrm{I})$ und den Normierungsfaktor der zugehörigen Eigenfunktionen. Das untere Vorzeichen entspricht dem tieferliegenden Dubletterm $l = \varkappa - 1$, $j = \varkappa - \frac{3}{2}$.

Ebenso sind noch für a und b doppelte Vorzeichen möglich. Man überzeugt sich leicht aus (5), (8), (9) und (11), daß, wenn man in (9) und (11) bzw. in (12) und (13) die oberen (bzw. unteren) Vorzeichen beachtet, a und b entgegengesetzte (bzw. gleiche) Vorzeichen besitzen müssen. Im folgenden werden wir in (10) für den höherliegenden Dubletterm die Näherungswerte

$$A = \sqrt{\frac{\Delta E_n + \frac{2\mu+1}{2\varkappa-1}\omega + \sqrt{(\Delta E_n)^2 + \frac{2(2\mu+1)}{2\varkappa-1}\omega\,\Delta E_n + \omega^2}}{2\sqrt{(\Delta E_n)^2 + \frac{2(2\mu+1)}{2\varkappa-1}\omega\,\Delta E_n + \omega^2}}},$$

$$B = -\sqrt{\frac{-\Delta E_n - \frac{2\mu+1}{2\varkappa-1}\omega + \sqrt{(\Delta E_n)^2 + \frac{2(2\mu+1)}{2\varkappa-1}\omega\,\Delta E_n + \omega^2}}{2\sqrt{(\Delta E_n)^2 + \frac{2(2\mu+1)}{2\varkappa-1}\omega\,\Delta E_n + \omega^2}}}$$

und für den tieferliegenden

$$A = \sqrt{\frac{-\Delta E_n - \frac{2\mu+1}{2\varkappa-1}\omega + \sqrt{(\Delta E_n)^2 + \frac{2(2\mu+1)}{2\varkappa-1}\omega\,\Delta E_n + \omega^2}}{2\sqrt{(\Delta E_n)^2 + \frac{2(2\mu+1)}{2\varkappa-1}\omega\,\Delta E_n + \omega^2}}},$$

$$B = \sqrt{\frac{(\Delta E_n) + \frac{2\mu+1}{2\varkappa-1}\omega + \sqrt{(\Delta E_n)^2 + \frac{2(2\mu+1)}{2\varkappa-1}\omega\,\Delta E_n + \omega^2}}{2\sqrt{(\Delta E_n)^2 + \frac{2(2\mu+1)}{2\varkappa-1}\omega\,\Delta E_n + \omega^2}}}$$

setzen.

§ 2. Intensitäten. Zur Berechnung der Polarisationen und der Intensitäten der Aufspaltungskomponenten muß man die Integrale $B_s^r = \int s J_r d\tau$ bestimmen, worin $s = x \pm iy$ oder z und $J_r = J_x \pm i J_y$ oder J_z bedeutet. Die Diracschen Stromkomponenten lauten:

$$\left.\begin{aligned} J_x &= ice\{\bar{\psi}_1\psi_4' - \bar{\psi}_2\psi_3' + \bar{\psi}_3\psi_2' - \bar{\psi}_4\psi_1'\},\\ J_y &= ce\{\bar{\psi}_1\psi_4' + \bar{\psi}_2\psi_3' + \bar{\psi}_3\psi_2' + \bar{\psi}_4\psi_1'\},\\ J_z &= ce\{\bar{\psi}_1\psi_3' - \bar{\psi}_2\psi_4' + \bar{\psi}_3\psi_1' - \bar{\psi}_4\psi_2'\}. \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

Dabei gehören die Eigenfunktionen ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4 zu dem Anfangs- $(n, \varkappa, \mu)$ und ψ_1', ψ_2', ψ_3', ψ_4' zu dem Endzustand $(n', \varkappa', \mu')$.

Durch Einsetzen von (3) in (14) erhält man die gesuchten Stromkomponenten. Da aber die entsprechenden Ausdrücke ziemlich kompliziert sind, werden wir sie nicht ausschreiben. Es ist leicht einzusehen, daß

$$\begin{aligned} B_{x+iy}^{x+iy} &\neq 0 \text{ nur für } \mu' = \mu - 2, \\ B_{x-iy}^{x-iy} &\neq 0 \quad „ \quad „ \quad \mu' = \mu + 2, \\ B_{x+iy}^{z},\ B_{z}^{x+iy} &\neq 0 \quad „ \quad „ \quad \mu' = \mu - 1, \\ B_{x-iy}^{z},\ B_{z}^{x-iy} &\neq 0 \quad „ \quad „ \quad \mu' = \mu + 1, \\ B_{z}^{z},\ B_{x+iy}^{x-iy},\ B_{x-iy}^{x+iy} &\neq 0 \quad „ \quad „ \quad \mu' = \mu. \end{aligned}$$

Es gilt also hier dieselbe Auswahlregel für die magnetische Quantenzahl wie in I.

α) Für den Übergang $\varkappa \to \varkappa + 2$ erhält man:

$$\left.\begin{aligned}
B_{x+iy}^{x+iy} &= -\{A A'^{pp} C_{\varkappa+2}^{\varkappa} \sqrt{\varkappa - \mu + 3} + {}^{pq}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} A B' \sqrt{\varkappa + \mu} \\
&\quad + {}^{qq}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} B B' \sqrt{\varkappa - \mu - 1}\} \sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa-\mu+1)(\varkappa-\mu+2)}. \\
B_{x-iy}^{x-iy} &= -\{{}^{pp}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} A A' \sqrt{\varkappa + \mu + 4} - {}^{pq}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} A B' \sqrt{\varkappa - \mu - 1} \\
&\quad + {}^{qq}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} B B' \sqrt{\varkappa + \mu}\} \sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa+\mu+2)(\varkappa+\mu+3)}, \\
B_{x+iy}^{z} &= \{{}^{pp}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} A A' \sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa-\mu+2)} \\
&\quad + \tfrac{1}{4}\,{}^{pq}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} A B' (2\varkappa + 4\mu + 1) \\
&\quad + {}^{qq}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} B B' \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)}\} \sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa-\mu+1)} \\
&\quad - {}^{pq}D_{\varkappa+2}^{\varkappa} A B' \sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa-\mu+1)}, \\
B_{z}^{x+iy} &= \{{}^{pp}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} A A' \sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa-\mu+2)} \\
&\qquad\qquad + \tfrac{1}{4}\,{}^{pq}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} A B' (2\varkappa + 4\mu + 1)\} \\
&\quad + {}^{qq}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} B B' \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)}\} \sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa-\mu+1)} \\
&\qquad\qquad + {}^{pq}D_{\varkappa+2}^{\varkappa} A B' \sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa-\mu+1)}, \\
B_{x-iy}^{z} &= -\{{}^{pp}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} A A' \sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa+\mu+3)} \\
&\quad - \tfrac{1}{4}\,{}^{pq}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} A B' (2\varkappa - 4\mu - 3) \\
&\quad + {}^{qq}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} B B' \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)}\} \sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa+\mu+2)} \\
&\quad - {}^{pq}D_{\varkappa+2}^{\varkappa} A B' \sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa+\mu+2)}, \\
B_{z}^{x-iy} &= -\{{}^{pp}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} A A' \sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa+\mu+3)} \\
&\quad - \tfrac{1}{4}\,{}^{pq}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} A B' (2\varkappa - 4\mu - 3) \\
&\quad + {}^{qq}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} B B' \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)}\} \sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa+\mu+2)} \\
&\quad + {}^{pq}D_{\varkappa+2}^{\varkappa} A B' \sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa+\mu+2)},
\end{aligned}\right\} \quad (15)$$

$$
\left.\begin{aligned}
B_z^{\varkappa} &= -\{{}^{pp}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} AA' \sqrt{(\varkappa-\mu+1)(\varkappa+\mu+2)} \\
&\quad + \tfrac{1}{2}\,{}^{pq}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} AB'(2\mu+1) \\
&\quad + {}^{qq}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} BB' \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)}\}\sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa+\mu+1)}, \\
B_{x+iy}^{\varkappa-iy} &= \{{}^{pp}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} AA' \sqrt{(\varkappa-\mu+1)(\varkappa+\mu+2)} \\
&\quad + \tfrac{1}{2}\,{}^{pq}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} AB'(2\mu+1) \\
&\quad + {}^{qq}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} BB' \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)}\}\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa+\mu+1)} \\
&\quad - 2\,{}^{pq}D_{\varkappa+2}^{\varkappa} AB' \sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa+\mu+1)}, \\
B_{x-iy}^{\varkappa+iy} &= \{{}^{pp}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} AA' \sqrt{(\varkappa-\mu+1)(\varkappa+\mu+2)} \\
&\quad + \tfrac{1}{2}\,{}^{pq}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} AB'(2\mu+1) \\
&\quad + {}^{qq}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} BB' \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)}\}\sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa+\mu+1)} \\
&\quad + 2\,{}^{pq}D_{\varkappa+2}^{\varkappa} AB' \sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa+\mu+1)}.
\end{aligned}\right\} \quad (15)
$$

Dabei sind die Bezeichnungen benutzt:

$$
\left.\begin{aligned}
{}^{pp}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} &= \frac{2\,e\,c\,K_p K_p'}{(2\varkappa+1)(2\varkappa+3)} \int_0^{\infty} r^3\, \widetilde{R}_3^p(r)\, R_1^{p'}(r)\, dr, \\
{}^{pq}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} &= \frac{2\,e\,c\,K_p K_q'}{2\varkappa+1} \int_0^{\infty} r^3 \left\{ \frac{1}{2\varkappa+3} \cdot \widetilde{R}_3^p(r)\, R_1^{q'}(r) \right. \\
&\qquad \left. - \frac{1}{2\varkappa-1}\, \widetilde{R}_1^p(r)\, R_3^{q'}(r) \right\} dr, \\
{}^{qq}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} &= \frac{2\,e\,c\,K_q K_q'}{(2\varkappa+1)(2\varkappa-1)} \int_0^{\infty} r^3\, \widetilde{R}_1^q(r)\, R_3^{q'}(r)\, dr, \\
{}^{pq}D_{\varkappa+2}^{\varkappa} &= \frac{e\,c\,K_p K_q'}{2(2\varkappa+1)} \int_0^{\infty} r^3 \{ \widetilde{R}_3^p(r)\, R_1^{q'}(r) - \widetilde{R}_1^p(r)\, R_3^{q'}(r) \}\, dr, \\
\frac{1}{K_s} &= \sqrt{\int_0^{\infty} r^2 \{ R_3^s(r)\, \widetilde{R}_3^s(r) + R_1^s(r)\, \widetilde{R}_1^s(r) \} dr}.
\end{aligned}\right\} \quad (16)
$$

Die Faktoren K rühren von den Normierungsfaktoren $1/N_p$ bzw. $1/N_q$ her. Berücksichtigt man die Gleichung (20a) aus I, so ergibt sich:

$$
\begin{aligned}
{}^{pp}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} &= \frac{\pi\, i\, v\, e\, K_p K_p'}{(2\varkappa+1)(2\varkappa+3)} \int_0^{\infty} r^4 \{ \widetilde{R}_3^p(r)\, R_3^{p'}(r) + \widetilde{R}_1^p(r)\, R_1^{p'}(r) \}\, dr, \\
{}^{pq}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} &= -\frac{4\,\pi\, i\, v\, e\, K_p K_q'}{(2\varkappa+3)(2\varkappa+1)(2\varkappa-1)} \int_0^{\infty} r^4 \{ \widetilde{R}_3^p(r)\, R_3^{q'}(r) + \widetilde{R}_1^p(r)\, R_1^{q'}(r) \}\, dr, \\
{}^{qq}C_{\varkappa+2}^{\varkappa} &= \frac{\pi\, i\, v\, e\, K_q K_q'}{(2\varkappa+1)(2\varkappa-1)} \int_0^{\infty} r^4 \{ \widetilde{R}_3^q(r)\, R_3^{q'}(r) + \widetilde{R}_1^q(r)\, R_1^{q'}(r) \}\, dr.
\end{aligned}
$$

Ebenso folgt bei Berücksichtigung von Gleichung (21a) aus I für D der Ausdruck:

$$ {}^{pq}D^{\varkappa}_{\varkappa+\frac{1}{2}} = -\frac{h\,i\,e\,K_p\,K'_q}{4\,\pi\,m_0\,(2\varkappa+1)}\int_0^{\infty} r^3\,\widetilde{R}^p_{\frac{1}{2}}(r)\,R^{q'}_{\frac{1}{2}}(r)\,dr. $$

β) Zur Abkürzung führen wir die Bezeichnungen:

$$ {}^{pp}C^{\varkappa}_{\varkappa} = \frac{2\,e\,c\,K_p\,K'_p}{(2\varkappa+1)\,(2\varkappa-1)}\int_0^{\infty} r^3\{\widetilde{R}^p_{\frac{1}{2}}(r)\,R^{p'}_{\frac{1}{2}}(r) + \widetilde{R}^p_{\frac{1}{2}}(r)\,R^{p'}_{\frac{3}{2}}(r)\}\,dr, $$

$$ {}^{pq}C^{\varkappa}_{\varkappa} = \frac{2\,e\,c\,K_p\,K'_q}{2\varkappa-1}\int_0^{\infty} r^3\Big|\frac{1}{2\varkappa+1}\cdot\widetilde{R}^p_{\frac{1}{2}}(r)\,R^{q'}_{\frac{1}{2}}(r) - \frac{1}{2\varkappa-3}\,\widetilde{R}^p_{\frac{1}{2}}(r)\,R^{q'}_{\frac{3}{2}}(r)\Big\}\,dr, $$

$$ {}^{qp}C^{\varkappa}_{\varkappa} = -\frac{2\,e\,c\,K_q\,K'_p}{2\varkappa-1}\int_0^{\infty} r^3\Big|\frac{1}{2\varkappa+1}\,\widetilde{R}^q_{\frac{1}{2}}(r)\,R^{p'}_{\frac{1}{2}}(r) - \frac{1}{2\varkappa-3}\,\widetilde{R}^q_{\frac{3}{2}}(r)\,R^{p'}_{\frac{1}{2}}(r)\Big\}\,dr, $$

$$ {}^{qq}C^{\varkappa}_{\varkappa} = \frac{2\,e\,c\,K_q\,K'_q}{(2\varkappa-1)\,(2\varkappa-3)}\int_0^{\infty} r^3\{\widetilde{R}^q_{\frac{3}{2}}(r)\,R^{q'}_{\frac{1}{2}}(r) + \widetilde{R}^q_{\frac{1}{2}}(r)\,(R^{q'}_{\frac{3}{2}}(r)\}\,dr, $$

$$ {}^{pp}D^{\varkappa}_{\varkappa} = \frac{e\,c\,K_p\,K'_p}{2\,(2\varkappa+1)\,(2\varkappa-1)}\int_0^{\infty} r^3\{\widetilde{R}^p_{\frac{1}{2}}(r)\,R^{p'}_{\frac{1}{2}}(r) - \widetilde{R}^p_{\frac{1}{2}}(r)\,R^{p'}_{\frac{3}{2}}(r)\}\,dr, $$

$$ {}^{pq}D^{\varkappa}_{\varkappa} = \frac{e\,c\,K_p\,K'_q}{2\,(2\varkappa-1)}\int_0^{\infty} r^3\{\widetilde{R}^p_{\frac{1}{2}}(r)\,R^{q'}_{\frac{1}{2}}(r) - \widetilde{R}^p_{\frac{1}{2}}(r)\,R^{q'}_{\frac{1}{2}}(r)\}\,dr, $$

$$ {}^{qp}D^{\varkappa}_{\varkappa} = \frac{e\,c\,K_q\,K'_p}{2(2\varkappa-1)}\int_0^{\infty} r^3\{\widetilde{R}^q_{\frac{3}{2}}(r)\,R^{p'}_{\frac{1}{2}}(r) - \widetilde{R}^q_{\frac{1}{2}}(r)\,R^{p'}_{\frac{3}{2}}(r)\}\,dr, $$

$$ {}^{qq}D^{\varkappa}_{\varkappa} = \frac{e\,c\,K'_q\,K_q}{2\,(2\varkappa-1)\,(2\varkappa-3)}\cdot\int_0^{\infty} r^3\,\{\widetilde{R}^q_{\frac{3}{2}}(r)\cdot R^{q'}_{\frac{1}{2}}(r) - \widetilde{R}^q_{\frac{3}{2}}(r)\,R^{q'}_{\frac{1}{2}}(r)\}\,dr $$

ein. Auf Grund von (20a) und (21a) aus I kann man sie auch in der Form schreiben:

$$ {}^{pp}C^{\varkappa}_{\varkappa} = \frac{2\,\pi\,i\,v\,e\,K_p\,K'_p}{(2\varkappa+1)\,(2\varkappa-1)}\int_0^{\infty} r^4\,\{\widetilde{R}^p_{\frac{3}{2}}(r)\,R^{p'}_{\frac{3}{2}}(r) + \widetilde{R}^p_{\frac{1}{2}}(r)\,R^{p'}_{\frac{1}{2}}(r)\}\,dr, $$

$$ {}^{pq}C^{\varkappa}_{\varkappa} = -\frac{4\,\pi\,i\,v\,e\,K_p\,K'_q}{(2\varkappa+1)\,(2\varkappa-1)\,(2\varkappa-3)}\int_0^{\infty} r^4\{\widetilde{R}^p_{\frac{3}{2}}(r)\,R^{q'}_{\frac{3}{2}}(r) + \widetilde{R}^p_{\frac{1}{2}}(r)\,R^{q'}_{\frac{1}{2}}(r)\}\,dr, $$

$$
\begin{aligned}
{}^{q\,p}C_{\varkappa}^{\varkappa} &= \frac{4\pi i\,\nu\,e\,K_q \mp K'_p}{(2\varkappa+1)(2\varkappa-1)(2\varkappa-3)} \int_0^{\infty} r^4 \{\widetilde{R}_3^q(r)\,R_3^{p'}(r) + \widetilde{R}_1^q(r)\,R_1^{p'}(r)\}\,dr,\\
{}^{q\,q}C_{\varkappa}^{\varkappa} &= \frac{2\pi i\,\nu\,e\,K_q \mp K'_q}{(2\varkappa-1)(2\varkappa-3)} \int_0^{\infty} r^4 \{\widetilde{R}_3^q(r)\,R_3^{q'}(r) + \widetilde{R}_1^q(r)\,R_1^{q'}(r)\}\,dr,\\
{}^{p\,p}D_{\varkappa}^{\varkappa} &= \frac{e\,h\,i}{8\pi m_0} \cdot \frac{K_p \mp K'_p}{(2\varkappa+1)(2\varkappa-1)} \int_0^{\infty} r^2 \{(2\varkappa-1)\,\widetilde{R}_3^p(r)\,R_3^{p'}(r) - (2\varkappa+1)\\
&\qquad \widetilde{R}_1^p(r)\,R_1^{p'}(r)\}\,dr,\\
{}^{p\,q}D_{\varkappa}^{\varkappa} &= -\frac{e\,h\,i}{4\pi m_0} \cdot \frac{K_p \mp K'_q}{2\varkappa-1} \int_0^{\infty} r^2\,\widetilde{R}_1^p(r)\,R_1^{q'}(r)\,dr,\\
{}^{q\,p}D_{\varkappa}^{\varkappa} &= -\frac{e\,h\,i}{4\pi m_0} \cdot \frac{K_q \mp K'_p}{2\varkappa-1} \int_0^{\infty} r^2\,\widetilde{R}_1^q(r)\,R_1^{p'}(r)\,dr,\\
{}^{q\,q}D_{\varkappa}^{\varkappa} &= \frac{e\,h\,i}{8\pi m_0} \cdot \frac{K_q \mp K'_q}{(2\varkappa-1)(2\varkappa-3)} \int_0^{\infty} r^2 \{(2\varkappa-3)\,\widetilde{R}_1^q(r)\,R_1^{q'}(r) - (2\varkappa-1)\\
&\qquad \widetilde{R}_3^q(r)\,R_3^{q'}(r)\}\,dr.
\end{aligned}
$$

Für den Übergang $\varkappa \to \varkappa$ erhält man dann:

$$
\left.
\begin{aligned}
B_{x+iy}^{x+iy} &= \{{}^{p\,p}C_{\varkappa}^{\varkappa}\,A A' \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu+1)}\\
&\quad + {}^{p\,q}C_{\varkappa}^{\varkappa}\,A B' \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa+\mu-2)} + {}^{q\,p}C_{\varkappa}^{\varkappa}\,A' B \sqrt{(\varkappa-\mu)^2-1}\\
&\quad + {}^{q\,q}C_{\varkappa}^{\varkappa}\,B B' \sqrt{(\varkappa-\mu-1)(\varkappa+\mu-2)}\} \sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa+\mu-1)},\\
B_{x-iy}^{x-iy} &= \{{}^{p\,p}C_{\varkappa}^{\varkappa}\,A A' \sqrt{(\varkappa+\mu+2)(\varkappa-\mu-1)}\\
&\quad - {}^{p\,q}C_{\varkappa}^{\varkappa}\,A B' \sqrt{(\varkappa-\mu-1)(\varkappa-\mu-3)}\\
&\quad - {}^{q\,p}C_{\varkappa}^{\varkappa}\,A' B \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa+\mu+2)}\\
&\quad + {}^{q\,q}C_{\varkappa}^{\varkappa}\,B B' \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-3)}\} \sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa-\mu-2)},\\
B_{x+iy}^{c} &= \{-{}^{p\,p}C_{\varkappa}^{\varkappa}\,A A'\,\mu \sqrt{\varkappa^2-\mu^2}\\
&\quad + \tfrac{1}{4}\,{}^{p\,q}C_{\varkappa}^{\varkappa}\,A B' (2\varkappa-4\mu-1) \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa+\mu-1)}\\
&\quad - \tfrac{1}{4}\,{}^{q\,p}C_{\varkappa}^{\varkappa}\,A' B (2\varkappa+4\mu-1) \sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa-\mu-1)}\\
&\quad - {}^{q\,q}C_{\varkappa}^{\varkappa}\,B B'\,\mu \sqrt{(\varkappa-1)^2-\mu^2}\} - \{4\,{}^{p\,p}D_{\varkappa}^{\varkappa}\,A A'\,\varkappa \sqrt{\varkappa^2-\mu^2}\\
&\quad + {}^{p\,q}D_{\varkappa}^{\varkappa}\,A B' \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa+\mu-1)} - {}^{q\,p}D_{\varkappa}^{\varkappa}\,A' B \sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa-\mu-1)}\\
&\quad - 4\,{}^{q\,q}D_{\varkappa}^{\varkappa}\,B B' (\varkappa-1) \sqrt{(\varkappa-1)^2-\mu^2}\},\\
B_{c}^{x+iy} &= \{-{}^{p\,p}C_{\varkappa}^{\varkappa}\,A A'\,\mu \sqrt{\varkappa^2-\mu^2}\\
&\quad + \tfrac{1}{4}\,{}^{p\,q}C_{\varkappa}^{\varkappa}\,A B' (2\varkappa-4\mu-1) \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa+\mu-1)}\\
&\quad - \tfrac{1}{4}\,{}^{q\,p}C_{\varkappa}^{\varkappa}\,A' B (2\varkappa+4\mu-1) \sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa-\mu-1)}
\end{aligned}
\right\} \quad (17)
$$

$$
\begin{aligned}
&\quad - {}^{qq}C^{\varkappa}_{\varkappa}\, B B'\, \mu \sqrt{(\varkappa-1)^2-\mu^2}\} + \{4\, {}^{pp}D^{\varkappa}_{\varkappa}\, A A'\, \varkappa \sqrt{\varkappa^2-\mu^2} \\
&\quad + {}^{pq}D^{\varkappa}_{\varkappa}\, A B' \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa+\mu-1)} \\
&\quad - {}^{qp}D^{\varkappa}_{\varkappa}\, A' B \sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa-\mu-1)} \\
&\quad - 4\, {}^{qq}D^{\varkappa}_{\varkappa}\, B B' (\varkappa-1) \sqrt{(\varkappa-1)^2-\mu^2}\},
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
B^{\varkappa}_{x-iy} = \{ & - {}^{pp}C^{\varkappa}_{\varkappa}\, A A' (\mu+1) \sqrt{\varkappa^2-(\mu+1)^2} \\
& + \tfrac{1}{4}\, {}^{pq}C^{\varkappa}_{\varkappa}\, A B' (2\varkappa+4\mu+3) \sqrt{(\varkappa-\mu-2)(\varkappa-\mu-1)} \\
& - \tfrac{1}{4}\, {}^{qp}C^{\varkappa}_{\varkappa}\, A' B (2\varkappa-4\mu-5) \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa+\mu+1)} \\
& - {}^{qq}C^{\varkappa}_{\varkappa}\, B B' (\mu+1) \sqrt{(\varkappa-1)^2-(\mu+1)^2}\} \\
& - \{ - 4\, {}^{pp}D^{\varkappa}_{\varkappa}\, A A'\, \varkappa \sqrt{\varkappa^2-(\mu+1)^2} \\
& + {}^{pq}D^{\varkappa}_{\varkappa} A B' \sqrt{(\varkappa-\mu-2)(\varkappa-\mu-1)} \\
& - {}^{qp}D^{\varkappa}_{\varkappa}\, A' B \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa+\mu+1)} \\
& + 4\, {}^{qq}D^{\varkappa}_{\varkappa}\, B B' (\varkappa-1) \sqrt{(\varkappa-\mu-2)(\varkappa+\mu)}\},
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
B^{\varkappa}_{\varkappa-iy} = \{ & - {}^{pp}C^{\varkappa}_{\varkappa}\, A A' (\mu+1) \sqrt{\varkappa^2-(\mu+1)^2} \\
& + \tfrac{1}{4}\, {}^{pq}C^{\varkappa}_{\varkappa}\, A B' (2\varkappa+4\mu+3) \sqrt{(\varkappa-\mu-2)(\varkappa-\mu-1)} \\
& - \tfrac{1}{4}\, {}^{qp}C^{\varkappa}_{\varkappa}\, A' B (2\varkappa-4\mu-5) \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa+\mu+1)} \\
& - {}^{qq}C^{\varkappa}_{\varkappa} B B' (\mu+1) \sqrt{(\varkappa-1)^2-(\mu+1)^2}\} \\
& + \{ - 4\, {}^{pp}D^{\varkappa}_{\varkappa}\, A A'\, \varkappa \sqrt{\varkappa^2-(\mu+1)^2} \\
& + {}^{pq}D^{\varkappa}_{\varkappa}\, A B' \sqrt{(\varkappa-\mu-2)(\varkappa-\mu-1)} \\
& - {}^{qp}D^{\varkappa}_{\varkappa}\, A' B \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa+\mu+1)} \\
& + 4\, {}^{qq}D^{\varkappa}_{\varkappa}\, B B' (\varkappa-1) \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-2)}\},
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
B^{\varkappa}_{z} = \{ & - \tfrac{1}{2}\, {}^{pp}C^{\varkappa}_{\varkappa}\, A A' (2\varkappa^2-2\mu^2-2\mu-1) \\
& - \tfrac{1}{2}\left[{}^{pq}C^{\varkappa}_{\varkappa}\, A B' - {}^{qp}C^{\varkappa}_{\varkappa}\, A' B\right](2\mu+1) \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)} \\
& - \tfrac{1}{2}\, {}^{qq}C^{\varkappa}_{\varkappa}\, B B' [2(\varkappa-1)^2-2\mu^2-2\mu-1]\},
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
B^{\varkappa-iy}_{\varkappa+iy} = \{ & - {}^{pp}C^{\varkappa}_{\varkappa}\, A A' (\varkappa^2+\mu^2+\mu) \\
& + \tfrac{1}{2}(2\mu+1)\left[{}^{pq}C^{\varkappa}_{\varkappa}\, A B' - {}^{qp}C^{\varkappa}_{\varkappa}\, A' B\right] \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)} \\
& - {}^{qq}C^{\varkappa}_{\varkappa}\, B B' \left((\varkappa-1)^2+\mu^2+\mu\right)\} - \{ - 4\, {}^{pp}D^{\varkappa}_{\varkappa}\, A A'\, \varkappa (2\mu+1) \\
& - 2\, {}^{pq}D^{\varkappa}_{\varkappa}\, A B' \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)} \\
& - 2\, {}^{p}D^{\varkappa}_{\varkappa}\, A' B \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1}} + 4\, {}^{qq}D^{\varkappa}_{\varkappa}\, B B' (\varkappa-1)(2\mu+1)\},
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
B^{\varkappa+iy}_{\varkappa-iy} = \{ & - {}^{pp}C^{\varkappa}_{\varkappa}\, A A' (\varkappa^2+\mu^2+\mu) \\
& + \tfrac{1}{2}(2\mu+1)\left[{}^{pq}C^{\varkappa}_{\varkappa}\, A B' - {}^{qp}C^{\varkappa}_{\varkappa}\, A' B\right] \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)} \\
& - {}^{qq}C^{\varkappa}_{\varkappa}\, B B' \left((\varkappa-1)^2+\mu^2+\mu\right)\} + \{ - 4\, {}^{pp}D^{\varkappa}_{\varkappa}\, A A'\, \varkappa (2\mu+1) \\
& - 2\, {}^{pq}D^{\varkappa}_{\varkappa}\, A B' \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)} \\
& - 2\, {}^{qp}D^{\varkappa}_{\varkappa}\, A' B \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)} + 4\, {}^{qq}D^{\varkappa}_{\varkappa}\, B B' (\varkappa-1)(2\mu+1)\}.
\end{aligned}
$$

(17)

γ) Schließlich gelten für den Übergang $\varkappa \to \varkappa - 2$ die Formeln:

$$
\begin{aligned}
B_{x+iy}^{x+iy} &= -\{{}^{pp}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} A A' \sqrt{\varkappa+\mu} + {}^{qp}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} A' B \sqrt{\varkappa-\mu-1} \\
&\quad + {}^{qq}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} B B' \sqrt{\varkappa+\mu-4}\} \sqrt{(\varkappa+\mu-1)(\varkappa+\mu-2)(\varkappa+\mu-3)}, \\
B_{x-iy}^{x-iy} &= -\{{}^{pp}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} A A' \sqrt{\varkappa-\mu-1} - {}^{qp}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} A' B \sqrt{\varkappa+\mu} \\
&\quad + {}^{qq}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} B B' \sqrt{(\varkappa-\mu-5)}\} \sqrt{(\varkappa-\mu-2)(\varkappa-\mu-3)(\varkappa-\mu-4)}, \\
B_{x+iy}^{z} &= -\{{}^{pp}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} A A' \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)} \\
&\quad + \tfrac{1}{4}\, {}^{qp}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} A' B (2\varkappa - 4\mu - 3) \\
&\quad + {}^{qq}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} B B' \sqrt{(\varkappa-\mu-2)(\varkappa+\mu-3)}\} \sqrt{(\varkappa+\mu-2)(\varkappa+\mu-1)} \\
&\quad + {}^{qp}D_{\varkappa-2}^{\varkappa} A' B \sqrt{(\varkappa+\mu-2)(\varkappa+\mu-1)}, \\
B_{z}^{x+iy} &= -\{{}^{pp}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} A A' \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)} + \tfrac{1}{4}\, {}^{qp}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} A' B (2\varkappa - 4\mu - 3) \\
&\quad + {}^{qq}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} B B' \sqrt{(\varkappa-\mu-2)(\varkappa+\mu-3)}\} \sqrt{(\varkappa+\mu-2)(\varkappa+\mu-1)} \\
&\quad - {}^{qp}D_{\varkappa-2}^{\varkappa} A' B \sqrt{(\varkappa+\mu-2)(\varkappa+\mu-1)}, \\
B_{x-iy}^{z} &= \{{}^{pp}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} A A' \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)} - \tfrac{1}{4}\, {}^{qp}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} A' B (2\varkappa + 4\mu + 1) \\
&\quad + {}^{qq}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} B B' \sqrt{(\varkappa+\mu-1)(\varkappa-\mu-4)}\} \sqrt{(\varkappa-\mu-2)(\varkappa-\mu-3)} \\
&\quad + {}^{qp}D_{\varkappa-2}^{\varkappa} A' B \sqrt{(\varkappa-\mu-2)(\varkappa-\mu-3)}, \\
B_{z}^{x-iy} &= \{{}^{pp}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} A A' \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)} - \tfrac{1}{4}\, {}^{qp}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} A' B (2\varkappa + 4\mu + 1) \\
&\quad + {}^{qq}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} B B' \sqrt{(\varkappa+\mu-1)(\varkappa-\mu-4)}\} \sqrt{(\varkappa-\mu-2)(\varkappa-\mu-3)} \\
&\quad - {}^{qp}D_{\varkappa-2}^{\varkappa} A' B \sqrt{(\varkappa-\mu-2)(\varkappa-\mu-3)}, \\
B_{z}^{z} &= -\{{}^{pp}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} A A' \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)} - \tfrac{1}{2}\, {}^{qp}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} A' B (2\mu + 1) \\
&\quad + {}^{qq}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} B B' \sqrt{(\varkappa+\mu-2)(\varkappa-\mu-3)}\} \sqrt{(\varkappa+\mu-1)(\varkappa-\mu-2)}, \\
B_{x+iy}^{x-iy} &= \{{}^{pp}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} A A' \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)} - \tfrac{1}{2}\, {}^{qp}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} A' B (2\mu + 1) \\
&\quad + {}^{qq}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} B B' \sqrt{(\varkappa+\mu-2)(\varkappa-\mu-3)}\} \sqrt{(\varkappa+\mu-1)(\varkappa-\mu-2)} \\
&\quad - 2\, {}^{qp}D_{\varkappa-2}^{\varkappa} A' B \sqrt{(\varkappa+\mu-1)(\varkappa-\mu-2)}, \\
B_{x-iy}^{x+iy} &= \{{}^{pp}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} A A' \sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)} - \tfrac{1}{2}\, {}^{qp}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} A' B (2\mu + 1) \\
&\quad + {}^{qq}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} B B' \sqrt{(\varkappa+\mu-2)(\varkappa-\mu-3)}\} \sqrt{(\varkappa+\mu-1)(\varkappa-\mu-2)} \\
&\quad + 2\, {}^{qp}D_{\varkappa-2}^{\varkappa} A' B \sqrt{(\varkappa+\mu-1)(\varkappa-\mu-2)},
\end{aligned}
\tag{18}
$$

worin

$$
{}^{pp}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} = \frac{2 K_p K_p' e c}{(2\varkappa-1)(2\varkappa-3)} \int_0^{\infty} r^3 \widetilde{R}_4^p(r) R_2^{p'}(r)\, dr,
$$

$$
{}^{qp}C_{\varkappa-2}^{\varkappa} = \frac{2 K_q K_p' e c}{2\varkappa-3} \int_0^{\infty} r^3 \left\{ \frac{1}{2\varkappa-5} \widetilde{R}_2^q(r) \widetilde{R}_4^{p'}(r) - \frac{1}{2\varkappa-1} \widetilde{R}_4^q(r) (R_2^{p'}(r) \right\} dr.
$$

$$^{qq}C^{\varkappa}_{\varkappa-2} = \frac{2K_qK'_p\,e\,c}{(2\varkappa-3)(2\varkappa-5)}\int_0^\infty r^3\,\widetilde{R}^q_2(r)\,R^{q'}_1(r)\,dr,$$

$$^{qp}D^{\varkappa}_{\varkappa-2} = \frac{K_qK'_p\,e\,c}{2(2\varkappa-3)}\int_0^\infty r^3\{\widetilde{R}^q_2(r)\,R^{p'}_4(r) - \widetilde{R}^q_4(r)\,R^{p'}_2(r)\}\,dr.$$

bedeutet. Gleichung (20a) und (21a) aus I liefert:

$$^{pp}C^{\varkappa}_{\varkappa-2} = \frac{\pi i\,v\,e\,K_pK'_p}{(2\varkappa-1)(2\varkappa-3)}\int_0^\infty r^4\{\widetilde{R}^p_4(r)\,R^{p'}_4(r) + \widetilde{R}^p_2(r)\,R^{p'}_2(r)\}dr,$$

$$^{qp}C^{\varkappa}_{\varkappa-2} = \frac{4\pi i\,v\,e\,K_qK'_p}{(2\varkappa-1)(2\varkappa-3)(2\varkappa-5)}\int_0^\infty r^4\{\widetilde{R}^q_4(r)\,R^{p'}_4(r) + \widetilde{R}^q_2(r)\,R^{p'}_2(r)\}dr,$$

$$^{qq}C^{\varkappa}_{\varkappa-2} = \frac{\pi i\,v\,e\,K_qK'_q}{(2\varkappa-3)(2\varkappa-5)}\int_0^\infty r^4\{\widetilde{R}^q_4(r)\,R^{q'}_2(r) + \widetilde{R}^q_2(r)\,R^{q'}_2(r)\}\,dr,$$

$$^{qp}D^{\varkappa}_{\varkappa-2} = -\frac{h\,e\,i\,K_qK'_p}{4\pi m_0(2\varkappa-3)}\int_0^\infty r^2\,\widetilde{R}^q_2(r)\,R^{q'}_2(r)\,dr.$$

Wir wollen nun die Näherungswerte betrachten. Die Größen $D^{\varkappa}_{\varkappa'}$ sind klein gegenüber den Größen $C^{\varkappa}_{\varkappa'}$ (vgl. I). Man kann also die mit $D^{\varkappa}_{\varkappa'}$ multiplizierten Ausdrücke vernachlässigen und

$$B^{z}_{x+iy} - B^{\varkappa+iy}_{z} = B^{z}_{x-iy} - B^{\varkappa-iy}_{z} = B^{\varkappa-iy}_{x+iy} - B^{\varkappa+iy}_{x-iy} = 0 \quad (19\,a)$$

setzen. Verzichtet man auf die relativistische Strenge, so ist in erster Näherung:

$$\left.\begin{aligned}
(2\varkappa+3)\,^{pp}C^{\varkappa}_{\varkappa+2} &= -\tfrac{1}{4}(2\varkappa+3)(2\varkappa-1)\,^{pq}C^{\varkappa}_{z} + 2\\
&\quad = (2\varkappa-1)^{qq}C^{\varkappa}_{\varkappa+2} = C^{\varkappa}_{\varkappa+2},\\
(2\varkappa+1)\,^{pp}C^{\varkappa}_{\varkappa} &= -\tfrac{1}{2}(2\varkappa+1)(2\varkappa-3)\,^{pq}C^{\varkappa}_{z}\\
&\quad = \tfrac{1}{2}(2\varkappa+1)(2\varkappa-3)\,^{qp}C^{\varkappa}_{\varkappa} = (2\varkappa-3)^{qq}C^{\varkappa}_{\varkappa} = C^{\varkappa}_{\varkappa},\\
(2\varkappa-1)\,^{pp}C^{\varkappa}_{\varkappa-2} &= \tfrac{1}{4}(2\varkappa-1)(2\varkappa-5)\,^{qp}C^{\varkappa}_{\varkappa-2}\\
&\quad = (2\varkappa-5)^{qq}C^{\varkappa}_{\varkappa-2} = C^{\varkappa}_{\varkappa-2},
\end{aligned}\right\} \quad (19\,b)$$

wobei

$$C^{\varkappa}_{\varkappa+2} = \frac{\pi i\,v\,e\,K\,K'}{(2\varkappa+1)}\int_0^\infty r^4\,R_4(r)\,R'_4(r)\,dr,$$

$$C^{\varkappa}_{\varkappa} = \frac{2\pi i\,v\,e\,K\,K'}{2\varkappa-1}\int_0^\infty r^4\,R_4(r)\,R'_4(r)\,dr,$$

$$C^{\varkappa}_{\varkappa-2} = \frac{\pi i\,v\,e\,K\,K'}{2\varkappa-3}\int_0^\infty r^4\,R_4(r)\,R'_4(r)\,dr,$$

bedeutet. $R_4(r)$ ist durch die Schrödingersche Gleichung (11a) gegeben. K ist der Normierungsfaktor nach r, wobei näherungsweise $K_p = K_q$. Daraus ergeben sich die Näherungswerte für die Quadrupolmomente.

α) Für den Übergang $\varkappa \to \varkappa + 2$ ergibt sich:

$$B^{x+iy}_{x+iy} = -C^{\varkappa}_{\varkappa+2}\Big\{\frac{AA'}{2\varkappa+3}\sqrt{\varkappa-\mu+3} - \frac{4AB'}{(2\varkappa+3)(2\varkappa-1)}\sqrt{\varkappa+\mu} + \frac{BB'}{2\varkappa-1}\sqrt{\varkappa-\mu-1}\Big\}\sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa-\mu+1)(\varkappa-\mu+2)},$$

$$B^{x-iy}_{x-iy} = -C^{\varkappa}_{\varkappa+2}\Big\{\frac{AA'}{2\varkappa+3}\sqrt{\varkappa+\mu+4} + \frac{4AB'}{(2\varkappa+3)(2\varkappa-1)}\sqrt{\varkappa-\mu-1} + \frac{BB'}{2\varkappa-1}\sqrt{\varkappa+\mu}\Big\}\sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa+\mu+2)(\varkappa+\mu+3)},$$

$$\left.\begin{aligned}
B^{z}_{x+iy} &= C^{\varkappa}_{\varkappa+2}\Big\{\frac{AA'}{2\varkappa+3}\sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa-\mu+2)} \\
&\quad - \frac{AB'}{(2\varkappa+3)(2\varkappa-1)}(2\varkappa+4\mu+1) \\
&\quad + \frac{BB'}{(2\varkappa-1)}\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)}\Big\}\sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa-\mu+1)}, \\
B^{z}_{x-iy} &= -C^{\varkappa}_{\varkappa+2}\Big\{\frac{AA'}{2\varkappa+3}\sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa+\mu+3)} \\
&\quad + \frac{AB'}{(2\varkappa+3)(2\varkappa-1)}(2\varkappa-4\mu-3) \\
&\quad + \frac{BB'}{2\varkappa-1}\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)}\Big\}\sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa+\mu+2)}, \\
B^{z}_{z} &= -C^{\varkappa}_{\varkappa+2}\Big\{\frac{AA'}{2\varkappa+3}\sqrt{\varkappa-\mu+1)(\varkappa+\mu+2)} \\
&\quad - \frac{2AB'}{(2\varkappa+3)(2\varkappa-1)}(2\mu+1) \\
&\quad + \frac{BB'}{2\varkappa-1}\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)}\Big\}\sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa+\mu+1)}, \\
B^{x-iy}_{x+iy} &= C^{\varkappa}_{\varkappa+2}\Big\{\frac{AA'}{2\varkappa+3}\sqrt{(\varkappa-\mu+1)(\varkappa+\mu+2)} \\
&\quad - \frac{2AB'}{(2\varkappa+3)(2\varkappa-1)}(2\mu+1) \\
&\quad + \frac{BB'}{(2\varkappa+1)}\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)}\Big\}\sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa+\mu+1)}.
\end{aligned}\right\} \quad (15a)$$

β) Für den Übergang $\varkappa \to \varkappa$ erhält man:

$$
\begin{aligned}
B^{x+iy}_{x+iy} = C^{\varkappa}_{\varkappa}\Big\{ & \frac{A\,A'}{2\varkappa+1}\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu+1)} \\
& - \frac{2\,A\,B'}{(2\varkappa+1)(2\varkappa-3)}\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa+\mu-2)} \\
& + \frac{2\,A'\,B}{(2\varkappa+1)(2\varkappa-3)}\sqrt{(\varkappa-\mu)^2-1} \\
& + \frac{B\,B'}{2\varkappa-3}\sqrt{(\varkappa-\mu-1)(\varkappa+\mu-2)}\Big\}\sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa+\mu-1)},
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
B^{x-iy}_{x-iy} = C^{\varkappa}_{\varkappa}\Big\{ & \frac{A\,A'}{2\varkappa+1}\sqrt{(\varkappa+\mu+2)(\varkappa-\mu-1)} \\
& + \frac{2\,A\,B'}{(2\varkappa+1)(2\varkappa-3)}\sqrt{(\varkappa-\mu-1)(\varkappa-\mu-3)} \\
& - \frac{2\,A'\,B}{(2\varkappa+1)(2\varkappa-3)}\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa+\mu+2)} \\
& + \frac{B\,B'}{2\varkappa-3}\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-3)}\Big\}\sqrt{(\varkappa+\mu+1)(\varkappa-\mu-2)},
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
B^{z}_{x+iy} = -C^{\varkappa}_{\varkappa}\Big\{ & \frac{A\,A'}{2\varkappa+1}\mu\sqrt{\varkappa^2-\mu^2} \\
& + \frac{A\,B'}{2(2\varkappa+1)(2\varkappa-3)}(2\varkappa-4\mu-1)\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa+\mu-1)} \\
& + \frac{A'\,B}{2(2\varkappa+1)(2\varkappa-3)}(2\varkappa+4\mu-1)\sqrt{(\varkappa-\mu)(\varkappa-\mu-1)} \\
& + \frac{B\,B'}{2\varkappa-3}\mu\sqrt{(\varkappa-1)^2-\mu^2}\Big\},
\end{aligned}
\tag{17a}
$$

$$
\begin{aligned}
B^{z}_{x-iy} = -C^{\varkappa}_{\varkappa}\Big\{ & \frac{A\,A'}{2\varkappa+1}(\mu+1)\sqrt{\varkappa^2-(\mu+1)^2} \\
& + \frac{A\,B'}{2(2\varkappa+1)(2\varkappa-3)}(2\varkappa+4\mu+3)\sqrt{(\varkappa-\mu-2)(\varkappa-\mu-1)} \\
& + \frac{A'\,B}{2(2\varkappa+1)(2\varkappa-3)}(2\varkappa-4\mu-5)\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa+\mu+1)} \\
& + \frac{B\,B'}{2\varkappa-3}(\mu+1)\sqrt{(\varkappa-1)^2-(\mu+1)^2}\Big\},
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
B^{z} = -C^{\varkappa}_{\varkappa}\Big\{ & \frac{A\,A'}{2(2\varkappa+1)}(2\varkappa^2-2\mu^2-2\mu-1) \\
& - \frac{1}{(2\varkappa+1)(2\varkappa-3)}[AB'+A'B](2\mu+1)\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)} \\
& + \frac{B\,B'}{2(2\varkappa-3)}[2(\varkappa-1)^2-2\mu^2-2\mu-1]\Big\},
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
B^{x-iy}_{x+iy} = -C^{\varkappa}_{\varkappa}\Big\{ & \frac{A\,A'}{2\varkappa+1}(\varkappa^2+\mu^2+\mu) + \frac{1}{(2\varkappa+1)(2\varkappa-3)}[AB'+A'B] \\
& (2\mu+1)\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)} + \frac{B\,B'}{2\varkappa-3}[(\varkappa-1)^2+\mu^2+\mu]\Big\}.
\end{aligned}
$$

γ) Schließlich ergibt sich für den Übergang $\varkappa \to \varkappa - 2$:

$$
\left.\begin{aligned}
B_{x+iy}^{x+iy} &= -C_{\varkappa-2}^{\varkappa}\Big\{\frac{AA'}{2\varkappa-1}\sqrt{\varkappa+\mu}+\frac{4A'B}{(2\varkappa-1)(2\varkappa-5)}\sqrt{\varkappa-\mu-1}\\
&\quad+\frac{BB'}{2\varkappa-5}\sqrt{\varkappa+\mu-4}\Big\}\sqrt{(\varkappa+\mu-1)(\varkappa+\mu-2)(\varkappa+\mu-3)},\\
B_{x-iy}^{x-iy} &= -C_{\varkappa-2}^{\varkappa}\Big\{\frac{AA'}{2\varkappa-1}\sqrt{\varkappa-\mu-1}-\frac{4A'B}{(2\varkappa-1)(2\varkappa-5)}\sqrt{\varkappa+\mu}\\
&\quad+\frac{BB'}{2\varkappa-5}\sqrt{\varkappa-\mu-5}\Big\}\sqrt{(\varkappa-\mu-2)(\varkappa-\mu-3)(\varkappa-\mu-4)},\\
B_{x+iy}^{z} &= -C_{\varkappa-2}^{\varkappa}\Big\{\frac{AA'}{2\varkappa-1}+\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)}\\
&\quad+\frac{A'B}{(2\varkappa-1)(2\varkappa-5)}(2\varkappa-4\mu-3)\\
&\quad+\frac{BB'}{2\varkappa-5}\sqrt{(\varkappa-\mu-2)(\varkappa+\mu-3)}\Big\}\sqrt{(\varkappa+\mu-2)(\varkappa+\mu-1)},\\
B_{x-iy}^{z} &= C_{\varkappa-2}^{\varkappa}\Big\{\frac{AA'}{2\varkappa-1}\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)}\\
&\quad-\frac{A'B}{(2\varkappa-1)(2\varkappa-5)}(2\varkappa+4\mu+1)\\
&\quad+\frac{BB'}{2\varkappa-5}\sqrt{(\varkappa+\mu-1)(\varkappa-\mu-4)}\Big\}\sqrt{(\varkappa-\mu-2)(\varkappa-\mu-3)},\\
B_{z}^{z} &= -C_{\varkappa-2}^{\varkappa}\Big\{\frac{AA'}{2\varkappa-1}\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)}\\
&\quad-\frac{2A'B}{(2\varkappa-1)(2\varkappa-5)}(2\mu+1)\\
&\quad+\frac{BB'}{2\varkappa-5}\sqrt{(\varkappa+\mu-2)(\varkappa-\mu-3)}\Big\}\sqrt{(\varkappa+\mu-1)(\varkappa-\mu-2)},\\
B_{x+iy}^{x-iy} &= C_{\varkappa-2}^{\varkappa}\Big\{\frac{AA'}{2\varkappa-1}\sqrt{(\varkappa+\mu)(\varkappa-\mu-1)}\\
&\quad-\frac{2A'B}{(2\varkappa-1)(2\varkappa-5)}(2\mu+1)\\
&\quad+\frac{BB'}{2\varkappa-5}\sqrt{(\varkappa+\mu-2)(\varkappa-\mu-3)}\Big\}\sqrt{(\varkappa+\mu-1)(\varkappa-\mu-2)}.
\end{aligned}\right\}\quad(18a)
$$

Die Fälle $\varkappa \to \varkappa \pm 1$ sind hier nicht zu betrachten, da sie Dipolübergängen entsprechen.

Im Punkte P mit den Koordinaten

$$x = r\cos\alpha\cos\varphi,\quad y = r\cos\alpha\sin\varphi,\quad z = r\sin\alpha$$

(α = Winkel zwischen der xy-Ebene und r, r = Radiusvektor) sind die zu erwartenden Intensitäten einzelner Aufspaltungskomponenten bestimmt durch[1]) [vgl. I, Gleichung (26)]:

$$\left.\begin{aligned} I^u_{\mu+2} &= \beta\left|B^x_{x-iy}\right|^2(\cos^2\alpha+\tfrac{1}{4}\sin^2 2\alpha),\\ I^u_{\mu+1} &= 4\beta\left|B^z_{x-iy}\right|^2(\sin^2\alpha+\cos^2 2\alpha),\\ I^u_{\mu} &= 4\beta\left|B^z-\tfrac{1}{2}B^{x-iy}_{x+iy}\right|^2\sin^2 2\alpha,\\ I^u_{\mu-1} &= 4\beta\left|B^z_{x+iy}\right|^2(\sin^2\alpha+\cos^2 2\alpha),\\ I^u_{\mu-2} &= \beta\left|B^x_{x+iy}\right|^2(\cos^2\alpha+\tfrac{1}{4}\sin^2 2\alpha), \end{aligned}\right\} \qquad (20)$$

worin $\beta=\left(\frac{2\pi\nu}{c}\right)^4\cdot\frac{1}{128\,r^2\pi c}$. Durch Einsetzen der Werte für B^{x-iy}_{x-iy} usf. aus (15), (17) und (18) in (20) erhält man die Intensitäten der Aufspaltungskomponenten für ein beliebiges magnetisches Feld.

Aus (13), (15), (17), (18) und (20) folgt, daß im intermediären Felde eine „magnetische Vervollständigung von Liniengruppen" zu erwarten ist. Die Quadrupolauswahlregel $\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2$ wird durchbrochen und es treten Aufspaltungskomponenten der Quadrupollinien mit $\Delta j = \pm 3$ auf.

Bezüglich der Polarisationen ersieht man aus I, Gleichung (26), daß, wenn die mit $D^x_{x'}$ multiplizierten Ausdrücke vernachlässigt werden, die Polarisationen mit den von Rubinowicz gefundenen übereinstimmen.

§ 3. Paschen-Back-Effekt. Setzt man das magnetische Feld als „schwach", d. h. $\omega \ll \Delta E_n$ voraus, so erhält man aus (12b) die g-Formeln für die Zeemanaufspaltungen der beiden Dubletterme. Da aber der Zeemaneffekt in I behandelt wurde, werden wir im folgenden uns nur mit dem Paschen-Back-Effekt befassen.

Wenn das magnetische Feld „stark" ist, also $\omega \gg \Delta E_n$, so ergibt sich aus (12)

$$E = E_n + \frac{\Delta E_n}{2(2\varkappa-1)}\left(\pm(2\mu+1)-1\right)+\frac{\omega}{2}(2\mu+1\pm 1). \qquad (21)$$

Dabei sei $\mu = m_l + m_s - \frac{1}{2}$. Vom korpuskulartheoretischen Standpunkt läßt sich m_l als die Projektion des Bahnmoments und m_s des Eigenrotationsmoments des Elektrons auf die Richtung des magnetischen Feldes, auffassen. Da $l = \varkappa - 1$ ist, so ist $-\varkappa+1 \leqq m_l \leqq \varkappa-1$. Für Dublettterme ist $m_s = \pm\frac{1}{2}$. Berücksichtigt man in (21) das obere Vorzeichen (+), so ergibt sich aus dem Vergleich mit der bekannten Formel für die Paschen-Back-Termaufspaltung[2]): $m_l = \mu$ und $m_s = \frac{1}{2}$. Für das untere Vorzeichen

[1]) Vgl. A. Rubinowicz, ZS. f. Phys. **61**, 338, 1930.
[2]) Vgl. z. B. E. Back, Handb. d. Experimentalphys. **22**, 146. Leipzig 1926.

folgt: $m_l = \mu + 1$ und $m_s = -\frac{1}{2}$. Für $\mu = -\varkappa$ soll man nur das untere (also $m_l = -\varkappa + 1$, $m_s = -\frac{1}{2}$) und für $\mu = \varkappa - 1$ nur das obere Vorzeichen berücksichtigen. Diese Zuordnung stimmt mit der Zuordnung der Terme im starken und schwachen Felde überein, die von Pauli[1]) und Breit[2]) gegeben wurde.

Für A und B ergeben sich im Falle des Paschen-Back-Effekts die Näherungswerte:

$$\left.\begin{aligned} A &= +\sqrt{\frac{(2\mu+1) \pm (2\varkappa-1)}{\pm 2(2\varkappa-1)}}, \\ B &= \mp\sqrt{\frac{-(2\mu+1) \pm (2\varkappa-1)}{\pm 2(2\varkappa-1)}}. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Man erhält also für das Energieniveau $(n, \varkappa, \mu, m_s = \frac{1}{2})$:

$$\left.\begin{aligned} A &= +\sqrt{\frac{\varkappa+\mu}{2\varkappa-1}}, \\ B &= -\sqrt{\frac{\varkappa-\mu-1}{2\varkappa-1}} \end{aligned}\right\} \tag{22a}$$

und für den Zustand $(n, \varkappa, \mu, m_s = -\frac{1}{2})$

$$\left.\begin{aligned} A &= +\sqrt{\frac{\varkappa-\mu-1}{2\varkappa-1}}, \\ B &= +\sqrt{\frac{\varkappa+\mu}{2\varkappa-1}}. \end{aligned}\right\} \tag{22b}$$

Setzt man (22a) und (22b) in (15a), (17a) und (18a) ein, so ergeben sich die Quadrupolmomente für den Paschen-Back-Effekt.

Berechnet man die Intensitäten der Aufspaltungskomponenten, so ergibt sich ähnlich wie für Dipoldubletts eine Auswahlregel für m_s: $\Delta m_s = 0$. Man erhält also im „starken" magnetischen Felde in Übereinstimmung mit der Beobachtung von Segrè und Bakker[3]) im Quereffekt ein Quartett, dessen äußere Komponenten ($\Delta\mu = \pm 2$) senkrecht und dessen innere ($\Delta\mu = \pm 1$) parallel zur Kraftlinienrichtung polarisiert sind. Im longitudinalen Effekt ist ein Aufspaltungsdublett mit zirkularpolarisierten Komponenten zu erwarten. Sowohl im longitudinalen als auch im transversalen Effekt fehlt die Aufspaltungskomponente mit $\Delta\mu = 0$, die nur bei schiefer Beobachtungsrichtung auftritt.

[1]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **20**, 371, 1923.
[2]) G. Breit, Phys. Rev. **28**, 334, 1926.
[3]) E. Segrè u. C. J. Bakker, Die Naturwissensch. **19**, 738, 1931; ZS. f. Phys. **72**, 724, 1931.

Aus (21) folgt auch, daß die Paschen-Back-Komponenten eine Feinstruktur von der Größenordnung der feldlosen Multiplettaufspaltung haben.

Für die Beurteilung der Intensitäten des Aufspaltungsbildes kommen beim Paschen-Back-Effekt nur die Summen der Intensitäten der zusammenfallenden Komponenten in Frage. Nach Einsetzen von $\varkappa = l + 1$ und $\mu = m_l$ bzw. $m_l - 1$ erhält man aus (15a), (17a), (18a), (22a) und (22b):

$$\left.\begin{aligned} \sum_{m_l} \left| B^{x+iy}_{x+iy} \right|^2 &= \sum_{m_l} \left| B^{x-iy}_{x-iy} \right|^2, \\ \sum_{m_l} \left| B^{z}_{x+iy} \right|^2 &= \sum_{m_l} \left| B^{z}_{x-iy} \right|^2. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Wir führen zur Abkürzung die Bezeichnungen

$$\sum_{m_l} \left| B^{x+iy}_{x+iy} \right|^2 = S_1. \quad \sum_{m_l} \left| B^{z}_{x+iy} \right|^2 = S_2,$$

$$\sum_{m_l} \left| B^{z}_{z} - \tfrac{1}{2} B^{x-iy}_{x+iy} \right|^2 = S_3.$$

ein. Dann berechnet man, daß zwischen den Größen S_ν die Relationen

$$\tfrac{3}{4} S_1 = 3 S_2 = 2 S_3 \tag{24}$$

bestehen. Es ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} S_3 &= \tfrac{3}{5} \left| C^{x}_{x+2} \right|^2 (l+1)(l+2)(2l+3) && \text{für den Übergang } l \to l+2, \\ S_3 &= \tfrac{1}{10} \left| C^{x}_{x} \right|^2 \frac{l(l+1)(2l+1)^3}{(2l-1)(2l+3)} && \text{,, ,, ,, } l \to l, \\ S_3 &= \tfrac{3}{5} \left| C^{x}_{x-2} \right|^2 l(l-1)(2l-1) && \text{,, ,, ,, } l \to l-2. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Aus (20), (23) und (24) folgt, daß die Intensitätsverhältnisse dieselben sind wie beim normalen Zeemaneffekt[1]), also z. B. im Quereffekt ($\alpha = 0$) alle vier Komponenten mit gleicher Intensität erscheinen.

Es sei schließlich noch darauf hingewiesen, daß beim Paschen-Back-Effekt der Quadrupollinien die Summenregeln bestehen, die den Summenregeln beim Zeemaneffekt analog sind. Bezeichnet man nämlich mit $E^{m_l}_{m'_l}$ die Gesamtintensität des bei einem $m_l \to m'_l$-Sprung ausgestrahlten Lichtes, so gelten dann nach (20), (23) und 24) die Relationen:

$$\sum_{m_l} E^{m_l}_{m_l+2} = \sum_{m_l} E^{m_l}_{m_l+1} = \sum_{m_l} E^{m_l}_{m_l} = \sum_{m_l} E^{m_l}_{m_l-1} = \sum_{m_l} E^{m_l}_{m_l-2}. \tag{26}$$

Die Gleichungen (26) entsprechen den Summenregeln, die beim Paschen-Back-Effekt der Dipollinien bestehen.

---

[1]) A. Rubinowicz, a. a. O.

§ 4. Vergleich mit der Erfahrung. Bisher ist die grüne Nordlichtlinie zweifellos als Quadrupolübergang zu erklären[1]). Segrè[2]) und Segrè und Bakker[3]) haben den Zeemaneffekt des „verbotenen" Dubletts $1\,^2S_{1/2} - 3\,^2D_{3/2,\,5/2}$ bei Alkalien untersucht und diese Linien der Quadrupolstrahlung zugeschrieben. Bei Natrium haben sie den Paschen-Back-Effekt beobachtet. Es ist daher zweckmäßig, die Intensitätsverhältnisse in einem Aufspaltungsgebilde des Quadrupoldubletts $D - S$ zu berechnen.

Für den Term D ist $\varkappa = 3$ und $k_p = 3$, $k_q = -2$. Für S ist $k = 1$ und $k_p = k_q = 1$. μ kann im Falle des D-Niveaus die Werte $-3 \leqslant \mu \leqslant 2$, und zwar die Werte $-3 \leqslant \mu \leqslant 2$ für $^2D_{3/2}$ und $-2 \leqslant \mu < 1$ für $^2D_{3/2}$ und im Falle des S-Niveaus die Werte -1, 0 annehmen. In der Tabelle 1 sind die Werte der Faktoren A und B für das S- und D-Niveau angegeben. Die zu erwartenden Intensitäts- und Aufspaltungsverhältnisse sind in der Tabelle 2 zusammengest llt. Die Quadrate der Absolutwerte der Momente B^{x+iy}_{z+iy} usf. sind unter Fortlassung des gemeinsamen Faktors

$$\frac{\pi \nu^3 e^2}{128 r^2 c}\left(\frac{2\pi\nu}{c}\right)^4\left(\frac{K K'}{2\varkappa-1)(2\varkappa-3)}\right)^2\left|\int_0^\infty r^4\,\widetilde{R}_4(r)\,R'_4(r)\,dr\right|^2$$

angeführt. Um die Intensitäten der Aufspaltungskomponenten zu berechnen, sind die Quadrate der Absolutwerte der Momente mit den entsprechenden Richtungsfaktoren (20) zu multiplizieren. Die Intensitäten und Aufspaltungen sind für $\omega/\Delta\nu_n = \frac{1}{10}, \frac{1}{5}, \frac{1}{2}, 1, 2, 5, 10$ und für ein „schwaches" und ein „starkes" magnetisches Feld berechnet. Für ein „starkes" und ein „schwaches" Feld sind die Verschiebungen der Komponenten in Lorentzeinheiten ($= H_z e/4\pi m_0 c$) angegeben. Im Falle eines intermediären Feldes wird das Verhältnis der Verschiebung zum ungestörten Dublettabstand angegeben.

Setzt man $\Delta\nu_n = 2{,}32\,\mathrm{cm}^{-1}$, was dem Falle von Kalium entspricht, so ergibt sich für ein magnetisches Feld von 17800 Gauß: $\omega/\Delta\nu_n = 0{,}35$. Aus (13), (18a) und (20) erhält man folgende Intensitäten der Aufspaltungskomponenten beim transversalen Zeemaneffekt.

---

[1]) R. Frerichs u. J. S. Campbell, Phys. Rev. **36**, 151, 1930; **36**, 1460, 1930.

[2]) E. Segrè, ZS. f. Phys. **66**, 827, 1930.

[3]) E. Segrè u. C. J. Bakker, a. a. O.

	σ-Komponenten				π-Komponenten			
$\mu \to \mu'$	$2 \to 0$	$1 \to -1$	$-3 \to -1$	$-2 \to 0$	$1 \to 0$	$0 \to -1$	$-2 \to -1$	$-1 \to 0$
$^2S_{1/2} - {}^2D_{5/2}$	120	12,57	120	42,17	108,90	30,47	77,83	67,37
$^2S_{1/2} - {}^2D_{3/2}$	—	100,55	—	77,88	11,68	89,30	42,17	49,21

Die oben angeführten Intensitäten stimmen gut mit den von Segrè und Bakker beobachteten überein. Sie weichen ein wenig von den von Fermi[1]) berechneten Intensitätsverhältnissen ab. Bezüglich der σ-Komponente $-2 \to 0$ der $^2S_{1/2} - {}^2D_{5/2}$-Linie scheinen unsere Resultate besser als die von Fermi mit den empirischen Ergebnissen in Einklang zu sein.

Tabelle 1.

Term	$^2S_{1/2}$				$^2D_{3/2}$							
μ	-1		0		-2		-1		0		1	
$\frac{\omega}{\Delta E_n}$	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
0	1	0	1	0	0	1	0	1	0	1	0	1
$^1/_{10}$	1	0	1	0	0,04	0,99	0,05	0,99	0,05	0,99	0,04	0,99
$^1/_5$	1	0	1	0	0,09	0,99	0,10	0,99	0,09	0,99	0,07	0,99
$^1/_2$	1	0	1	0	0,25	0,97	0,24	0,97	0,21	0,98	0,15	0,98
1	1	0	1	0	0,52	0,85	0,43	0,90	0,34	0,94	0,23	0,97
2	1	0	1	0	0,75	0,66	0,59	0,80	0,46	0,89	0,31	0,95
5	1	0	1	0	0,85	0,52	0,71	0,71	0,56	0,83	0,38	0,92
10	1	0	1	0	0,87	0,48	0,74	0,67	0,59	0,80	0,41	0,91
∞	1	0	1	0	0,89	0,45	0,77	0,63	0,63	0,77	0,45	0,89

Term	$^2D_{5/2}$											
μ	-3		-2		-1		0		1		2	
$\frac{\omega}{\Delta E_n}$	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0
$^1/_{10}$	1	0	0,99	− 0,04	0,99	− 0,05	0,99	− 0,05	0,99	− 0,04	1	0
$^1/_5$	1	0	0,99	− 0,09	0,99	− 0,10	0,99	− 0,09	0,99	− 0,07	1	0
$^1/_2$	1	0	0,97	− 0,25	0,97	− 0,24	0,98	− 0,21	0,98	− 0,15	1	0
1	1	0	0,85	− 0,52	0,90	− 0,43	0,94	− 0,34	0,97	− 0,25	1	0
2	1	0	0,66	− 0,75	0,80	− 0,59	0,89	− 0,46	0,95	− 0,31	1	0
5	1	0	0,52	− 0,85	0,71	− 0,71	0,83	− 0,56	0,92	− 0,38	1	0
10	1	0	0,48	− 0,87	0,67	− 0,74	0,80	− 0,59	0,91	− 0,41	1	0
∞	1	0	0,45	− 0,89	0,63	− 0,77	0,77	− 0,63	0,89	− 0,45	1	0

[1]) E. Segrè u. C. J. Bakker, a. a. O.

Tabelle 2.

	$^2S_{1/2}$ $^2D_{5/2}$				$^2S_{1/2}$ $^2D_{3/2}$	
$\mu \rightarrow \mu - 2$	$2 \rightarrow 0$		$1 \rightarrow -1$		$1 \rightarrow -1$	
$\frac{\omega}{\Delta \nu_n}$	$\Delta \nu$	$\lvert B_{x+iy}^{x+iy} \rvert^2$	$\Delta \nu$	$\lvert B_{x+iy}^{x+iy} \rvert^2$	$\Delta \nu$	$\lvert B_{x+iy}^{x+iy} \rvert^2$
0	$^2/_5 \Delta \nu_n$	120	$^2/_5 \Delta \nu_n$	24	$-\,^3/_5 \Delta \nu_n$	96
„Schwaches Feld“	$^2/_5 \Delta \nu_n + 2\omega$	120	$^2/_5 \Delta \nu_n + {}^{15}/_5 \omega$	24	$-\,^3/_5 \Delta \nu_n + {}^{11}/_5 \omega$	96
$^1/_{10}$	0,6	120	0,682	19,86	− 0,382	97,93
$^1/_5$	0,8	120	0,966	17,34	− 0,166	100,96
$^1/_2$	1,4	120	1,830	11,10	0,530	106,85
1	2,4	120	3,294	6,24	1,506	113,02
2	4,4	120	6,260	2,01	3,540	117,22
5	10,4	120	15,228	0,61	9,572	118,28
10	20,4	120	30,215	0,18	19,585	119,35
„Starkes Feld“	$^2/_5 \Delta \nu_n + 2\omega$	120	$^1/_5 \Delta \nu_n + 3\omega$	0,00	$-\,^2/_5 \Delta \nu_n + 2\omega$	119,35

	$^2S_{1/2}$ $^2D_{5/2}$				$^2S_{1/2}$ $^2D_{3/2}$	
$\mu \rightarrow \mu + 2$	$-3 \rightarrow -1$		$-2 \rightarrow 0$		$-2 \rightarrow 0$	
$\frac{\omega}{\Delta \nu_n}$	$\Delta \nu$	$\lvert B_{x-iy}^{x-iy} \rvert^2$	$\Delta \nu$	$\lvert B_{x-iy}^{x-iy} \rvert^2$	$\Delta \nu$	$\lvert B_{x-iy}^{x-iy} \rvert^2$
0	$^2/_5 \Delta \nu_n$	120	$^2/_5 \Delta \nu_n$	24	$-\,^3/_5 \Delta \nu_n$	96
„Schwaches Feld“	$^2/_5 \Delta \nu_n - 2\omega$	120	$^2/_5 \Delta \nu_n - {}^{14}/_5 \omega$	24	$-\,^3/_5 \Delta \nu_n - {}^{11}/_5 \omega$	96
$^1/_{10}$	0,200	120	0,122	27,48	− 0,822	90,32
$^1/_5$	0,000	120	− 0,153	32,85	− 1,047	85,73
$^1/_2$	− 0,600	120	− 0,947	51,86	− 1,753	68,54
1	− 1,600	120	− 2,153	85,72	− 3,047	33,42
2	− 3,600	120	− 4,294	111,97	− 5,906	7,80
5	− 9,600	120	− 10,364	118,28	− 14,836	0,87
10	− 19,600	120	− 20,383	118,28	− 29,717	0,19
„Starkes Feld“	$+\,^2/_5 \Delta \nu_n - 2\omega$	120	$-2\omega - {}^2/_5 \Delta \nu$	119,35	$^1/_5 \Delta \nu_n - 3\omega$	0,00

	$^2S_{1/2}$ $^2D_{5/2}$				$^2S_{1/2}$ $^3D_{3/2}$			
$\mu \to \mu - 1$	$1 \to 0$		$0 \to -1$		$1 \to 0$		$0 \to -1$	
$\frac{\omega}{\Delta\nu_n}$	$\Delta\nu$	$4\left\|B_z^{x+iy}\right\|^2$	$\Delta\nu$	$4\left\|B_z^{x+iy}\right\|^2$	$\Delta\nu$	$4\left\|B_z^{x+iy}\right\|^2$	$\Delta\nu$	$4\left\|B_z^{x+iy}\right\|^2$
0	$^2/_5\,\Delta\nu_n$	96	$^2/_5\,\Delta\nu_n$	48	$-\,^3/_5\,\Delta\nu_n$	24	$-\,^3/_5\,\Delta\nu_n$	72
„Schwaches Feld“	$^2/_5\,\Delta\nu_n + {}^4/_5\,\omega$	96	$^2/_5\,\Delta\nu_n + {}^8/_5\,\omega$	48	$-\,^3/_5\,\Delta\nu_n + {}^1/_5\,\omega$	24	$-\,^3/_5\,\Delta\nu_n + {}^7/_5\,\omega$	72
$^1/_{10}$	0,482	96,96	0,551	41,59	− 0,582	19,87	− 0,451	76,38
$^1/_5$	0,566	100,89	0,729	37,33	− 0,566	17,75	− 0,329	81,42
$^1/_2$	0,830	111,42	1,252	25,07	− 0,530	11,10	− 0,048	95,22
1	1,294	113,02	2,175	13,13	− 0,494	6,24	0,625	106,58
2	2,260	117,22	4,104	4,87	− 0,460	2,61	1,696	114,90
5	5,288	118,30	10,046	0,98	− 0,428	0,61	4,754	119,20
10	10,215	119,35	20,024	0,29	− 0,415	0,19	9,775	118,60
„Starkes Feld“	$\omega + {}^1/_5\,\Delta\nu_n$	119,35	$2\,\omega$	0,00	$-\,^2/_5\,\Delta\nu_n$	0,00	$\omega - {}^1/_5\,\Delta\nu_n$	118,60

	$^2S_{1/2}$ $^2D_{5/2}$				$^2S_{1/2}$ $^2D_{3/2}$			
$\mu \to \mu + 1$	$-2 \to -1$		$-1 \to 0$		$-2 \to -1$		$-1 \to 0$	
$\frac{\omega}{\Delta\nu_n}$	$\Delta\nu$	$4\left\|B_{x-iy}^z\right\|^2$	$\Delta\nu$	$4\left\|B_{x-iy}^z\right\|^2$	$\Delta\nu$	$4\left\|B_{x-iy}^z\right\|^2$	$\Delta\nu$	$4\left\|B_{x-iy}^z\right\|^2$
0	$^2/_5\,\Delta\nu_n$	96	$^2/_5\,\Delta\nu_n$	48	$-\,^3/_5\,\Delta\nu_n$	24	$-\,^3/_5\,\Delta\nu_n$	72
„Schwaches Feld“	$^2/_5\,\Delta\nu_n - {}^4/_5\,\omega$	96	$^2/_5\,\Delta\nu_n - {}^8/_5\,\omega$	48	$-\,^3/_5\,\Delta\nu_n - {}^1/_5\,\omega$	24	$-\,^3/_5\,\Delta\omega - {}^7/_5\,\omega$	72
$^1/_{10}$	0,322	90,32	0,242	53,25	− 0,622	27,48	− 0,742	69,62
$^1/_5$	0,247	85,74	0,090	59,64	− 0,647	32,83	− 0,890	59,41
$^1/_2$	0,053	68,55	− 0,337	76,90	− 0,753	51,86	− 1,362	43,80
1	− 0,154	33,42	− 0,967	97,42	− 1,047	85,74	− 2,232	21,78
2	− 0,294	7,80	− 2,075	111,30	− 1,906	112,00	− 4,125	7,22
5	− 0,364	0,87	− 5,150	119,80	− 4,836	118,30	− 10,049	0,97
10	− 0,383	0,19	− 10,176	119,20	− 9,717	118,30	− 20,024	0,32
„Starkes Feld“	$-\,^2/_5\,\Delta\nu_n$	0,00	$-\omega - {}^1/_5\,\Delta\nu_n$	118,60	$-\omega + {}^1/_5\,\Delta\nu_n$	119,35	$-2\,\omega$	0,00

	$^2S_{1/2}$ $^2D_{5/2}$			
$\mu \to \mu$	$-1 \to -1$		$0 \to 0$	
$\frac{\omega}{\Delta\nu_n}$	$\Delta\nu$	$4\left\|B_z^z - {}^1/_2 B_{x+iy}^{x-iy}\right\|^2$	$\Delta\nu$	$4\left\|B_z^z - {}^1/_2 B_{x+iy}^{x-iy}\right\|^2$
0	$^2/_5 \Delta\nu_n$	108	$^2/_5 \Delta\nu_n$	108
„Schwaches Feld“	$^2/_5 \Delta\nu_n + {}^2{}_5 \omega$	108	$^2/_5 \Delta\nu_n - {}^2/_5 \omega$	108
$^1/_{10}$	0,424	97,72	0,351	115,20
$^1/_5$	0,490	89,33	0,329	122,60
$^1/_2$	0,662	64,98	0,252	130,28
1	1,032	32,32	0,175	149,31
2	1,925	10,95	0,104	149,31
5	4,849	1,84	0,046	147,26
10	9,824	0,46	0,026	143,10
„Starkes Feld“	$\omega - {}^1/_5 \Delta\nu_n$	0,00	0	141,14

	$^2S_{1/2}$ $^2D_{5/2}$			
$\mu \to \mu$	$-1 \to -1$		$0 \to 0$	
$\frac{\omega}{\Delta\nu_n}$	$\Delta\nu$	$4\left\|B_z^z - {}^1/_2 B_{x+iy}^{x-iy}\right\|^2$	$\Delta\nu$	$4\left\|B_z^z - {}^1/_2 B_{x+iy}^{x-iy}\right\|^2$
0	$-{}^3/_5 \Delta\nu_n$	72	$-{}^3/_5 \Delta\nu_n$	72
„Schwaches Feld“	$-{}^3/_5 \Delta\nu_n + {}^3/_5 \omega$	72	$-{}^3/_5 \Delta\nu_n - {}^3/_5 \omega$	72
$^1/_{10}$	− 0,542	79,38	− 0,651	62,28
$^1/_5$	− 0,490	88,74	− 0,729	45,75
$^1/_2$	− 0,362	115,20	− 0,952	37,84
1	− 0,232	156,64	− 1,375	19,84
2	− 0,125	167,44	− 2,304	7,60
5	− 0,049	179,77	− 5,246	1,51
10	− 0,024	178,60	− 10,225	0,40
„Starkes Feld“	0	178,60	$-\omega - {}^1/_5 \Delta\nu_n$	0,00

Für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse während ihrer Ausführung möchte ich Herrn Prof. A. Rubinowicz meinen besten Dank aussprechen. Auch Herrn J. Blaton möchte ich für seine Ratschläge bestens danken.

Lemberg, Institut f. theor. Physik der Technischen Hochschule.

Berichtigung

zu der Abhandlung: Untersuchungen und Anwendungen des Geiger-Müllerschen Zählrohres in einer Schaltung mit der Braunschen Röhre, insbesondere Koinzidenzschaltung[1]). Von G. Medicus.

Die Figuren 10 (S. 358) und 13 (S. 367) sind zu vertauschen.

[1]) ZS. f. Phys. **74**, 350—378, 1932.

Autorenregister.

Arkadiew, W. Über die Berechnung der magnetischen Permeabilität von Drähten und über eine Entstehungsursache scheinbarer Banden in magnetischen Spektren. S. 396.

Bellia, C. Über das Veränderungsgesetz des Halleffekts im magnetischen Feld. S. 655.

Betz, Hans s. Güntherschulze, A.

Blaton, J. Über die Dispersion des Lichtes in der Umgebung von Quadrupollinien. S. 418.

Bloch, F. Zur Theorie des Austauschproblems und der Remanenzerscheinung der Ferromagnetika. S. 295.

Boer, J. H. de und Teves, M. C. Sekundärerscheinungen, die auf den primären photoelektrischen Effekt bei an Salzschichten adsorbierten Cäsiumatomen folgen. S. 604.

Burgers, W. G., Claassen A. und Zernike, J. Über die chemische Natur der Oxydschichten, welche sich bei anodischer Polarisation auf den Metallen Aluminium, Zirkon, Titan und Tantal bilden. S. 593.

Caglioti, V. und Sachs, G. Die Entwicklung von Eigenspannungen durch Dehnen. S. 647.

Claassen, A. s. Burgers, W. G.

Cordes, H. Das Absorptionsspektrum des Jodbromids im sichtbaren Spektralgebiet. S. 34.

Coster, D. und Veldkamp, J. Über die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten. S. 191.

Dehlinger, U. Über Umwandlungen von festen Metallphasen. III. Kinetik auf atomistischer Grundlage. S. 267.

Didlaukis, M. Die stationäre Geschwindigkeitsverteilung von in einem elektrischen Felde diffundierenden Elektronen. S. 624.

Distel, Fritz. Über das Gültigkeitsgebiet der Bornschen Theorie der Stoßprozesse. S. 785.

Dolejšek, V. und Kunzl, V. Ionenrohr als Übergangsrohr von optischen zu Röntgenröhren. S. 565.

Englert, Erno. Widerstandsänderung und Magnetisierung am Curiepunkt. S. 748.

Gerlach, W. Über die Sichtbarmachung von Bezirken verschiedenen ferromagnetischen Zustandes fester Körper. S. 128.

Guében, Georges. Bemerkung zu der Mitteilung von F. Seidl: „Beeinflussung der Leitfähigkeit von Paraffin durch Röntgen- und γ-Strahlung". S. 714.

Güntherschulze, A. Elektronen, Protonen und der sogenannte Elektronenmagnetismus. S. 692.

— und Betz, Hans. Kaltes Temperaturleuchten. S. 681.

Hámos, L. v. Über die Beeinflussung der Na-Resonanzstrahlung durch Edelgase. S. 379.

Heil, Oskar. Auslöschung und Überführung von Resonanzserienspektren ins Bandenspektrum durch Gaszusatz. S. 18.

— Bemerkung zu einer Arbeit von Kneser über Schallgeschwindigkeit in CO_2. S. 31.

Herzberger, M. Die Gesetze zweiter Ordnung in einfach-symmetrischen Systemen. S. 88.

Holm, R. und Meissner, W. Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XIII. Kontaktwiderstand zwischen Supraleitern und Nichtsupraleitern. S. 715.
— — Einige Messungen über den Fließdruck von Metallen in tiefen Temperaturen. S. 736.
Hund, F. Zur Theorie der schwerflüchtigen nichtleitenden Atomgitter. S. 1.
— Bemerkung zu meiner Arbeit: Zur Frage der chemischen Bindung. S. 429.
Hylleraas, Egil A. Die Wellengleichung des Keplerproblems im Impulsraume. S. 216.
Jackson, D. A. Die Hyperfeinstruktur der Resonanzlinien des Galliums. S. 291.
Jones, E. G. s. Schüler, H.
Koch, Werner. Über die Anomalie bei der behinderten Glimmentladung. S. 209.
Kuntze, W. Plastizität und Festigkeit bei Einkerbungen. S. 45.
Kunzl, V. s. Dolejšek, V.
Landé, A. Zur Quantenmechanik der Gasentartung. S. 780.
London, F. Zur Theorie nicht adiabatisch verlaufender chemischer Prozesse. S. 143.
Malov, N. N. Zur Frage der Permeabilität der Ferromagnetika bei Hochfrequenz. S. 431.
Mazur, J. s. Wolfke, M.
Medicus, G. Untersuchungen und Anwendungen des Geiger-Müllerschen Zählrohres in einer Schaltung mit der Braunschen Röhre, insbesondere Koinzidenzschaltung. S. 350.
Meissner, W. s. Holm, R.
Messerschmidt, W. Über die sonnenzeitliche Periode der harten Ultrastrahlung. S. 187.
Milianczuk, B. Zeemaneffekt der Quadrupollinien nach der Diracschen Theorie. S. 810.
— Verwandlungseffekt der Quadrupollinien. S. 825.
Port, Johannes. Über die weitreichenden α-Strahlen von ThC'. S. 740.
Quittner, Franz. Zur Frage der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Feldstärke in Steinsalzkristallen. (Entgegnung auf die gleichnamige Arbeit von B. Hochberg.) S. 344.
Ray-Chaudhuri, D. P. Berichtigung zu meiner Arbeit: Die Winkelverteilung der Intensität von Ramanlinien. S. 574.
— Feinstruktur der Linie 4686 des He^+ im parallelen elektrischen und magnetischen Felde. S. 711.
Regener, E. Über das Spektrum der Ultrastrahlung. I. Die Messungen im Herbst 1928. S. 433.
Regler, F. Über eine neue Methode zur vollständigen röntgenographischen Feinstruktur-Untersuchung an technischen Werkstücken. S. 547.
Rompe, R. Über einige Absorptions-, Fluoreszenz- und Emissionsbanden des Cäsiums. S. 175.
Rossi, C. Versuche zur Herstellung von Einzelkristallen binärer intermetallischer Verbindungen. S. 707.
Rupp, E. Eine Methode zur Messung der Lichtgeschwindigkeit mit Elektronen-Strahlen. S. 455.
Sachs, G. s. Caglioti, V.
Schaafsma, A. Über ein Bandenspektrum des Bariumhydrids. S. 254.
Schachenmeier, R. Wellenmechanische Vorstudien zu einer Theorie der Supraleitung. S. 503.
Schelling, Hermann von. Note über den Zusammenhang von dynamischer und statistischer Gesetzlichkeit. S. 140.
Schmidt, Harry. Zur Dynamik der frei aufliegenden Rechteckplatte. S. 130.
Schneider, W. Über die Bestimmung des Druckes in Luftstoßwellen. S. 66.
Schüler, H. und Jones, E. G. Hyperfeinstrukturen und Kernmomente des Quecksilbers. II. S. 631.
Senftleben, Hermann. Über den Einfluß von magnetischen und elektrischen Feldern auf den Wärmestrom in Gasen. S. 757.
Sperling, Gustav Friedrich. Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle. III. Orientierungsabhängigkeit der Zugfestigkeit trockener und bewässerter Steinsalzkristalle. S. 476

Stansfeld, Blandine. Das Verhalten des Wasserspektrums in dem Temperaturintervall von 20 bis 220° und dem Spektralbereich 1 bis 3,2 μ. S. 460.

— Ein Vergleich des Rotationsschwingungsspektrums des flüssigen und dampfförmigen Zustandes einiger organischer Substanzen (Äthylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure, Äther, Nitrobenzol). S. 466.

Subbaraya, T. S. s. Venkatesachar, B.

Teves, M. C. s. Boer, J. H. de.

Tolansky, S. Die g (I)-Faktoren der Kerne Chlor, Phosphor und Aluminium. S. 336.

Torres, M. Mikrographische Untersuchung der „Kuprox"-Gleichrichter. S. 770.

Veldkamp, J. s. Coster, D.

Venkatesachar, B. und Subbaraya, T. S. Berichtigung. S. 290.

Volkova, K. Magnetische Permeabilität von dünnen Eisendrähten und von Eisenverbindungen in hochfrequenten schwachen Feldern. S. 388.

Wang, K. C. Über die obere Grenze des kontinuierlichen β-Strahlspektrums von RaE. S. 744.

Wick, Gian Carlo. Die zweiquantigen Terme eines Elektrons im Zweizentrensystem. S. 773.

Wiest, P. Röntgenographische Untersuchung über die Löslichkeit von Silber in Kupfer. S. 225.

Willenberg, Hermann. Ultrarotphotographie. S. 663.

Wolf, Franz. Umladender und ionisierender Querschnitt von Argon gegenüber $Argon^+$. S. 575.

Wolfke, M. und Mazur, J. Über zwei verschiedene Flüssigkeitszustände. S. 110.

Zernike, J. s. Burgers, W. G.